

УДК 669.7; 661.68

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13

Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах

© 2021 г. **М.П. Кузьмин^{1,2}, В.В. Кондратьев², А.С. Кузьмина²,
А.Е. Бурдонов², Jia Q. Ran³**

¹ Байкальский государственный университет (БГУ), г. Иркутск, Россия

² Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ), г. Иркутск, Россия

³ Университет Шэньчжэня, г. Шэньчжэнь, КНР

Статья поступила в редакцию 11.05.21 г., доработана 16.06.21 г., подписана в печать 21.06.21 г.

Аннотация: Объем ежегодно образующихся отходов кремниевого производства в Иркутской обл. составляет 20 тыс. т/год, а объем накопленных на трех шламовых полях АО «Кремний» отходов превышает 3 млн м³. Основным видом отходов производства кристаллического кремния является пыль систем газоочистки рудно-термических печей. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование ее химического состава и возможностей использования входящих в ее состав ценных компонентов – аморфного кремнезема и углеродных нанотрубок (УНТ). Показана возможность разделения данного продукта методом флотации на 3 составляющие – песковую фракцию, камерный продукт, обогащенный SiO₂, и пенный продукт, обогащенный углеродом в форме УНТ. Изучена структура углеродных нанотрубок и определены их физико-механические свойства: модуль упругости (2000 ГПа), предел прочности (75 ГПа) и теплопроводность (4000 Вт/(м·К)). Проведены расчеты количества тепла, необходимого для получения 1 кг УНТ в рудно-термических печах. На основе материального баланса электроплавки технического кремния установлено, что в ходе эндотермического процесса на 1 т кристаллического кремния образуется 153 кг УНТ, а также 336 кг камерного продукта, который на 75 % состоит из частиц аморфного микрокремнезема. По результатам расчетов теплового эффекта и энергии Гиббса реакций образования аморфного микрокремнезема выявлено, что все процессы являются экзотермическими, а наибольшей термодинамической вероятностью обладает процесс окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния ($2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$). Проведен расчет экономической эффективности использования аморфного кремнезема для получения литейных силуминов, результаты которого наглядно демонстрируют быстрый срок окупаемости (6 мес.), а также высокий уровень его доходности (819 672 долл. США).

Ключевые слова: производство кремния, кристаллический кремний, пыль кремниевого производства, аморфный микрокремнезем (АМК), углеродные нанотрубки (УНТ), флотация, энергетический баланс.

Кузьмин М.П. – канд. техн. наук, проректор по международной деятельности БГУ (664003, г. Иркутск, ул. Ленина, 11), доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83).
E-mail: mike12008@yandex.ru.

Кондратьев В.В. – канд. техн. наук, руководитель Инновационно-технологического центра ИРНИТУ.
E-mail: kv@istu.edu.

Кузьмина А.С. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры радиоэлектроники и телекоммуникационных систем ИРНИТУ.
E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

Бурдонов А.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды ИРНИТУ. E-mail: slimbul@inbox.ru.

Jia Q. Ran – PhD, доцент Колледжа мехатроники и управления Университета Шэньчжэня (3688 Nanhai ave., Shenzhen, Guang Dong Province, China). E-mail: ranjiaqi26@szu.edu.cn.

Для цитирования: Кузьмин М.П., Кондратьев В.В., Кузьмина А.С., Бурдонов А.Е., Jia Q. Ran. Образование углеродных нанотрубок и микрокремнезема в ходе получения кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13.

Formation of carbon nanotubes and microsilica when obtaining crystalline silicon in three-phase electric ore smelting furnaces

M.P. Kuz'min^{1,2}, V.V. Kondratiev², A.S. Kuz'mina², A.E. Burdonov², Jia Q. Ran³

¹ Baikal State University, Irkutsk, Russia

² Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

³ Shenzhen University, Shenzhen, China

Received 11.05.2021, revised 16.06.2021, accepted for publication 21.06.2021

Abstract: The volume of silicon waste generated annually in the Irkutsk Region is 20 thousand tons per year, and the volume of waste accumulated in three sludge fields of JSC «Silicon» exceeds 3 million m³. The main type of crystalline silicon production waste is dust from gas cleaning systems of electric ore smelting furnaces. In this regard, this paper studies its chemical composition and the possibilities of using valuable components (amorphous silica, carbon nanotubes (CNT)) included in its composition. The study demonstrates that it is possible to separate this product by flotation into 3 components — sand fraction, flotation tailings enriched in SiO₂, and froth enriched in carbon in the form of CNT. The structure of carbon nanotubes was studied and their physical and mechanical properties were determined: elastic modulus (2000 GPa), tensile strength (75 GPa), and thermal conductivity (4000 W/(m·K)). The amount of heat required to obtain 1 kg of CNT in electric ore smelting furnaces was calculated. Based on the material balance of commercial silicon electric smelting, it was found that 153 kg of CNT and 336 kg of flotation tailings are formed per ton of crystalline silicon during the endothermic process. Flotation tailings consist of 75 % amorphous microsilica particles. According to heat effect and Gibbs energy calculations made for amorphous microsilica formation reactions, it was found that all processes are exothermic, and the process of solid silicon carbide particles ($2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$) oxidation with air oxygen has the highest thermodynamic probability. The economic efficiency of using amorphous silica to produce casting silumins was calculated, and its results clearly demonstrate a quick payback period (6 months), as well as a high level of its profitability (USD 819672).

Keywords: silicon production, crystalline silicon, silicon dust, amorphous microsilica (AMS), carbon nanotubes (CNT), flotation, energy balance.

Kuz'min M.P. – Cand. Sci. (Eng.), Vice-rector for International relations, Baikal State University (664003, Russia, Irkutsk, Lenin str., 11), Associate professor of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: mike12008@yandex.ru.

Kondratiev V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Head of Innovation and technology center, INRTU. E-mail: kv@istu.edu.

Kuz'mina A.S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research fellow, Department of radio electronics and telecommunication systems, INRTU. E-mail: kuzmina.istu@gmail.com.

Burdonov A.E. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor, Department of mineral processing and environmental protection, INRTU. E-mail: slimbul@inbox.ru.

Jia Q. Ran – PhD, Assistant professor, College of mechatronics and control engineering, Shenzhen University (3688 Nanhai ave., Shenzhen, Guang Dong Province, China). E-mail: ranjiaqi26@szu.edu.cn.

For citation: Kuz'min M.P., Kondratiev V.V., Kuz'mina A.S., Burdonov A.E., Jia Q. Ran. Formation of carbon nanotubes and microsilica when obtaining crystalline silicon in three-phase electric ore smelting furnaces. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 00–00 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-4-13.

Введение

Процесс электротермического получения кремния весьма энерго- и материалоемкий. Поэтому основные мощности производства кремния технической чистоты расположены в Восточной Сибири, обладающей дешевыми топливно-энергетическими и сырьевыми ресурсами. В данном регионе высокими темпами развиваются мощные топливно-энергетические базы на месторождениях дешевых углей, пригодных для открытой добы-

чи, а также на основе богатейших запасов энергии гидроэлектростанций Ангарского и Енисейского каскадов [1]. В настоящее время на территории России производство кремния технической чистоты освоено на Урале (г. Каменск-Уральский) и в Иркутской обл. (г. Шелехов).

Для производства технического кремния используют открытые (без свода) электродуговые печи: однофазные малой (5–6 МВА), трехфазные

средней (16,5 МВА) и большой (25 МВА) мощности [2]. Наиболее существенной составляющей материального баланса рудно-восстановительной печи практически для любого процесса являются печные газы, которые в основном содержат монооксид углерода (60—90 %) [1, 2]. Кроме того, они имеют в своем составе CO_2 (0,6—14,2 %), кислород (0,1—2,8 %), водород (0,2—14,1 %), азот и углеводороды (3,0—25,4 %).

Печные газы образуются в зоне «реакционных тиглей» и удаляются из ванны печи через вышележащие слои шихты с большой скоростью, определяемой величиной избыточного давления в тигле. При этом в процессе тепло- и массообмена между печными газами и шихтой в ванне вышележащие слои шихты нагреваются за счет охлаждения отходящих газов, и в них осаждаются частицы пыли, конденсируется газообразный монооксид кремния и т.д. Механизм уноса пыли с отходящими печными газами связан с испарением восстановленных элементов из оксидов, содержащихся в кварците и золе восстановителей, конденсацией и диспропорционированием $\text{SiO}_{(г)}$, протекающим с образованием тонкодисперсных частиц кремнезема и кристаллического кремния [3]. Твердые частицы пыли проходят через слой шихты, выполняющий функцию зернистого фильтра. После этого часть пыли уносится за пределы печного пространства с отходящими газами, а часть — улавливается шихтой и возвращается в реакционную зону [2—4].

Газопылевой режим работы печи является наиболее чувствительным и наименее инерционным для более мощных агрегатов. Изменение количества и запыленности печных газов зависит от ряда факторов, главными из которых являются:

- электрическая мощность печи;
- величина фазового напряжения на электроде (превышение критического значения напряжения приводит к многократному увеличению запыленности газов);
- химический и фракционный составы шихтовых материалов (в случае большого количества мелких кусков (размером менее 1—3 мм) в шихте резко возрастает механический унос частиц шихты с газовым потоком);
- глубина погружения электродов в ванну (в шихту), определяющая высоту фильтрующего слоя шихты, задерживающего физическое тепло и уносимые частицы пылевидных ценных компонентов;
- теплофизические свойства шихтовых материалов (теплоемкость и теплопроводность).

На долю частиц, размер которых не превышает 2 мкм, приходится основная масса пыли. В промышленных печах мощностью 16,5—63,0 МВА более крупные частицы пыли (>2 мкм) образуются в результате дробления и механического истирания кусков загружаемой шихты при прохождении их по трактам шихтоподачи [5—15].

Для печи с производительностью 1,1 t_{Si} /ч количество пыли составляет 1,37 т на 1 т кремния [2]. Объем ежегодно образующихся отходов АО «Кремний» (г. Шелехов) достигает 20 тыс. т/год, а объем накопленных на трех шламовых полях отходов превышает 3 млн м^3 . В Иркутской обл. количество накопленных фтор-, углерод- и кремнийсодержащих отходов достигает 13 млн т, что оказывает серьезную нагрузку на территории, прилегающие к металлургическим предприятиям [7, 9].

В связи с отмеченными выше фактами возникает проблема использования отходов промышленного производства кремния для получения из них сырья и его применения.

Целью работы являлось исследование отходов кремниевого производства с точки зрения выделения из них таких ценных компонентов, как углеродные нанотрубки (УНТ) и аморфный микрокремнезем (АМК), оценка энергетического баланса процессов их образования, а также определение термодинамических свойств и механизма протекания данных процессов.

Материалы и методы исследования

Разделение исходной пыли кремниевого производства (пыль систем газоочистки АО «Кремний») и выделение из нее ценных компонентов (УНТ и АМК) осуществлялось методом флотации. При этом были использованы следующие флоторагенты: пенообразователи — дизельное топливо, керосин; собиратели — сосновое масло, диметилфосфат. Коагуляция пенного и камерного продуктов осуществлялась с использованием раствора сульфата алюминия (с концентрацией 10 г/л), а флокуляция — с помощью раствора магнафлока (0,1 г/л).

Составы исходной пыли кремниевого производства, а также пенного и камерного продуктов флотации определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Германия).

Изучение структуры пенного и камерного продуктов, а также вида и основных характеристик образующихся нано- и микроструктур проводили

методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JIB-4500 Multibeam («JEOL», Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором X-Max («Oxford Instruments», Великобритания). Для лучшей характеристики структуры углеродных нанотрубок перед СЭМ проводилось их разделение в метаноле. Методом математического моделирования [10–17] были определены такие физико-механические параметры УНТ, как модуль упругости, предел прочности и теплопроводность (при $T = 300$ К).

Термодинамические расчеты комплекса процессов образования аморфного микрокремнезема выполнялись при стандартной температуре 298 К на основе данных о стандартных значениях основных физико-химических величин (энтальпии образования (ΔH), энергии Гиббса (ΔG)), а также с использованием программ PANDAT, CHS Chemistru 5 и Селектор [16, 17]. Расчеты проводились с использованием классического уравнения изотермы Вант—Гоффа, справочных данных по стандартным величинам энтальпии образования, энтропии (ΔS), температурным рядам теплоемкостей, а также температурам и тепловым эффектам фазовых переходов. Поскольку исходные данные по стандартным значениям термодинамических функций для ряда рассматриваемых химических соединений в литературных источниках и используемых программных продуктах отсутствуют или не согласуются между собой, были применены известные и адаптированные методы приближенных расчетов [18–24].

Результаты и их обсуждение

Состав исходной пыли кремниевого производства представлен в табл. 1. В ходе флотации удалось разделить данный продукт на 29 % песковой фракции, 40 % пенного продукта, обогащенного

углеродом, а также 31 % камерного продукта, обогащенного SiO_2 (табл. 1). При получении 1 т кремния образуется 314,65 кг песковой фракции, 434 кг пенного и 336,35 кг камерного продуктов.

Пенный продукт после флотации обогащен углеродом (74,04 %) и содержит 21,25 % SiO_2 , от которого избавлялись путем его обработки плавиковой кислотой.

На СЭМ-изображениях пенного продукта (рис. 1) видно, что в нем содержатся углеродные нанотрубки. Установлено, что при карботермическом восстановлении кремния УНТ формируются в ходе каталитического разложения газообразных углеводородов, получаемых в ходе пиролиза восстановителей (древесный уголь, нефтяной кокс, каменный и бурый угли). В продуктах пиролиза содержатся летучие, жидкие и твердые вещества (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2S , NH_3 , H_2O , бензол и др.). При разложении газа при температуре 1100 °С образуются свободные атомы углерода, конденсирующиеся затем на более холодной подложке, формируя наноструктуры.

Воздействие на УНТ сфокусированным пучком ионов галлия позволило установить, что они являются одностенными (см. вставку на рис. 1, б). Для лучшей характеристики структуры УНТ перед исследованием методом СЭМ также проводилось их разделение в метаноле (вставка на рис. 1, в) [25–27]. Это позволяет утверждать, что все углеродные нанотрубки являются одностенными, а разделение их скоплений в метаноле предотвращает повреждение поверхности УНТ и обеспечивает снижение их склонности к последующей агломерации.

Углеродные нанотрубки обладают хорошей электропроводностью, высокими эмиссионными характеристиками, химической стабильностью при существующей пористости, а также способностью присоединять к себе различные химические

Таблица 1. Химический состав исходной пыли кремниевого производства, пенного и камерного продуктов

Table 1. Chemical composition of initial silicon production dust, froth and flotation tailings

Наименование	Содержание, мас. %													
	C	SiO_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	V_2O_5	Cl
Исходная пыль	44,59	52,55	0,086	0,165	0,295	0,059	0,947	0,255	0,841	0,01	0,0172	0,157	—	—
Пенный продукт	74,04	21,25	0,25	0,12	0,36	0,06	1,94	0,16	0,71	0,01	0,02	0,53	0,01	—
Камерный продукт	22,04	75,12	0,252	0,182	0,746	0,061	0,238	0,209	0,448	0,0064	0,015	0,629	—	0,017

радикалы [10–16]. Эти особые свойства обеспечивают высокую востребованность УНТ во всех областях материаловедения.

Известно, что углеродные нанотрубки получают в результате десублимации графита. По

данным [10] температура образования УНТ составляет 2700 °С, а температура сублимации углерода — 3780 К.

В ходе исследования были определены основные физико-механические характеристики углеродных нанотрубок: модуль упругости составил 2000 ГПа, предел прочности — 75 ГПа, теплопроводность (при $T = 300$ К) — 4000 Вт/(м·К). Таким образом, в рудно-термической печи создаются необходимые условия для образования УНТ с высокими физико-механическими свойствами.

Для оценки количества тепла, необходимого для получения 1 кг УНТ, процесс образования наноструктур был представлен в следующем виде:

$$C_{\Gamma(2973\text{ К})} \rightarrow C_{\text{УНТ}(2973\text{ К})} + \Delta H_f^0,$$

где ΔH_f^0 — тепловой эффект реакции, теплота образования УНТ.

Согласно литературным данным [15, 16], теплота сгорания УНТ составляет –143 кДж/г [15, 16]. Так как мольная теплота сгорания графита составляет –395 кДж/моль, значение удельной теплоты сгорания (при $T = 298$ К) может быть определено следующим образом:

$$Q = -395 / 12 = -32,92 \text{ кДж/г},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 &= -32,92 - (-143) = \\ &= 110,08 \text{ кДж/г} = 110080 \text{ Дж/г}. \end{aligned}$$

Поскольку процесс образования УНТ эндотермический, определение значения теплового эффекта проводилось при температуре 2700 °С (2973 К) по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_f^0 + \int_{298}^{2973} \Delta C_p,$$

$$\Delta C_p = C_{p\text{ УНТ}} - C_{p\text{ гр}},$$

где ΔC_p — удельная теплоемкость процесса; $C_{p\text{ УНТ}}$ и $C_{p\text{ гр}}$ — теплоемкости УНТ и графита.

Принимая $C_{p\text{ УНТ}}$ равной теплоемкости твердого графита при высоких температурах, среднее значение $C_{\text{уд. УНТ}}$ составит 3,1 Дж/(г·К). Если считать газообразный графит идеальным одноатомным газом с теплоемкостью $C_p = \frac{5}{2}R$ (R — универсальная газовая постоянная), тогда в пересчете на углерод его удельная теплоемкость составит

$$C_{\text{уд. С, Г}} = (5 \cdot 8,31) / (2 \cdot 12) = 1,73 \text{ Дж/(г·К)},$$

$$\Delta C_p = 3,1 - 1,73 = 1,37 \text{ Дж/(г·К)},$$

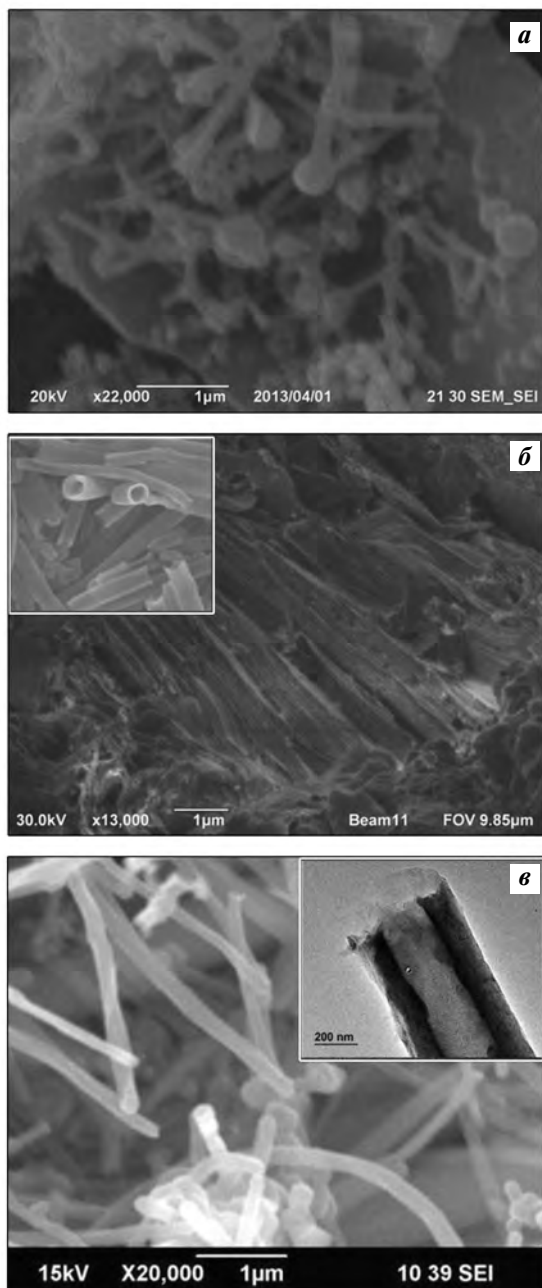


Рис. 1. СЭМ-изображения пенного продукта **а** — после флотации (конгломераты одностенных углеродных нанотрубок); **б, в** — после обработки плавиковой кислотой

Fig. 1. SEM image of froth **a** — after flotation (conglomerates of single-wall carbon nanotubes); **б, в** — after hydrofluoric acid treatment

Таблица 2. Тепловой баланс электроплавки технического кремния

Table 2. Heat balance of commercial silicon electric smelting

Приход	кВт·ч	%	Расход	кВт·ч	%
Физическое тепло шихты	36,76	0,19	Тепло эндотермических реакций	9739,78	2,05
Электроэнергия	3772,44	20,16	Тепло, уносимое при охлаждении расплава до температуры выпуска	693,41	3,71
Экзотермические реакции	14904,4	79,64	Тепло, уносимое при удалении шлака	58,15	0,31
			Тепло, уносимое с пылью	339,06	1,81
			Тепло отходящих газов	3836,93	20,5
			Тепло на нагрев и испарение воды	237,07	1,27
			Тепло на образование УНТ	3809,17	20,4
Итого	18713,6	100	Итого	18713,6	100

$$\begin{aligned}\Delta H_T^0 &= 110089 + 1,37 \cdot (2973 - 298) = \\ &= 113753,75 \text{ Дж/г} = 113,754 \text{ кДж/г} = \\ &= 113,75 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг} = 113,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг},\end{aligned}$$

где $C_{\text{уд. С, Г}}$ — удельная теплоемкость сухого топочного газа.

Опуская математические расчеты, приведем итоговый энергетический баланс электроплавки технического кремния для печи мощностью 16,5 МВА [9]. Расчет был произведен на 1 т технического кремния (табл. 2).

Расчет количества тепла, необходимого для образования УНТ. Углеродные нанотрубки обнаружены экспериментально. Известно, что процесс их образования — эндотермический, т.е. требующий затрат тепла [10, 11]. Поэтому количество тепла, которое при этом необходимо, соответствует разности между поступающим в процесс теплом, выделяемым в результате экзотермических процессов, и поглощаемым теплом (эндотермические реакции, охлаждение расплава, тепло, уносимое при удалении из печи шлака и пыли, а также при нагреве и испарении воды):

$$Q = 18713,57 - 14904,4 = 3809,17 \text{ кВт·ч}.$$

Расчет количества УНТ, образующихся в процессе получения технического кремния. Удельная теплота формирования УНТ в условиях электротермического процесса составляет

$$Q = 113,75 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг} = 31,59 \text{ кВт·ч/кг}.$$

Согласно тепловому балансу при этом расход тепловой энергии составит 3809,17 кВт·ч, т.е. за 1 ч

может образоваться $3809,17 / 31,59 = 120,59 \text{ кг}_{\text{УНТ}}/\text{ч}$, а на 1 т кремния: $120,59 \cdot 1,27 = 153,14 \text{ кг}$ (КПД процесса составляет 15 %). В этом случае количество формирующихся нанотрубок на 1 т кремния составит $153,14 \cdot 0,15 = 22,97 \text{ кг}$.

Исследование состава камерного продукта. Камерный продукт (см. табл. 1) в своем составе содержит аморфный (сфероидизированный) кремнезем (АМК). На рис. 2 представлены СЭМ-изображения его частиц. Видно, что частицы SiO_2 имеют сферическую форму, а их размер изменяется в широком диапазоне — от 100 нм до 5 мкм. Более мелкие частицы, обладающие более высокой поверхностной энергией, прилипают к поверхности более крупных (рис. 2, б). Воздействие на частицы АМК сфокусированным пучком ионов галлия позволило установить, что они обладают поллой структурой (вставка на рис. 2, а).

Аморфный микрокремнезем является материалом широкого применения. Наиболее часто он используется для производства особого вида силиконовой резины, в качестве адсорбента, как составная часть строительных сухих смесей или в лакокрасочной промышленности. Он является постоянным компонентом для многих продуктов и изделий парфюмерной промышленности. Для некоторых видов шинной резины, применяемой для производства высококачественных покрышек, в качестве наполнителя также может использоваться АМК с довольно жесткими техническими характеристиками [26—35].

Наиболее перспективным является применение АМК в качестве источника кремния в про-

цессе производства литейных силуминов [6, 7]. Полученные в работе [9] данные свидетельствуют о возможности промышленной реализации разработанной технологии получения доэвтектических, заэвтектических и эвтектических силуминов, позволяющей повысить эффективность существующего технологического процесса получения сплавов за счет частичного исключения из него энергозатратной стадии производства технического кремния, а также снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Расчет количества тепла, необходимого для образования аморфного микрокремнезема. В настоящее время отсутствует единое мнение относительно механизма формирования АМК. Но его существование является экспериментальным фактом.

В ходе исследований было установлено, что количество камерного продукта, входящего в состав пыли циклона, на 1 т кремния составляет 336,35 кг. Согласно данным табл. 1 в нем содержится 75,12 мас.%

сфероидизированного кремнезема, что составляет 252,67 кг на 1 т кремния.

Сфероидизация представляет собой процесс перехода кристаллов (пластинчатой или игольчатой формы) в глобулярную (сферическую). Это связано с тем, что при высокой температуре увеличивается скорость диффузии и уменьшается свободная поверхностная энергия. А по сравнению с частицами неправильной формы сферические частицы имеют наименьшую поверхностную энергию.

Частицы сфероидизированного АМК заслуживают особого внимания, поскольку обладают большой удельной поверхностью, что делает этот материал незаменимым в производстве композитных материалов — строительных смесей, красок, резин, адсорбентов и т.д.

В ходе исследований был проведен термодинамический анализ химических процессов, в результате которых может быть получен аморфный микрокремнезем (табл. 3). Как видно из приведенных

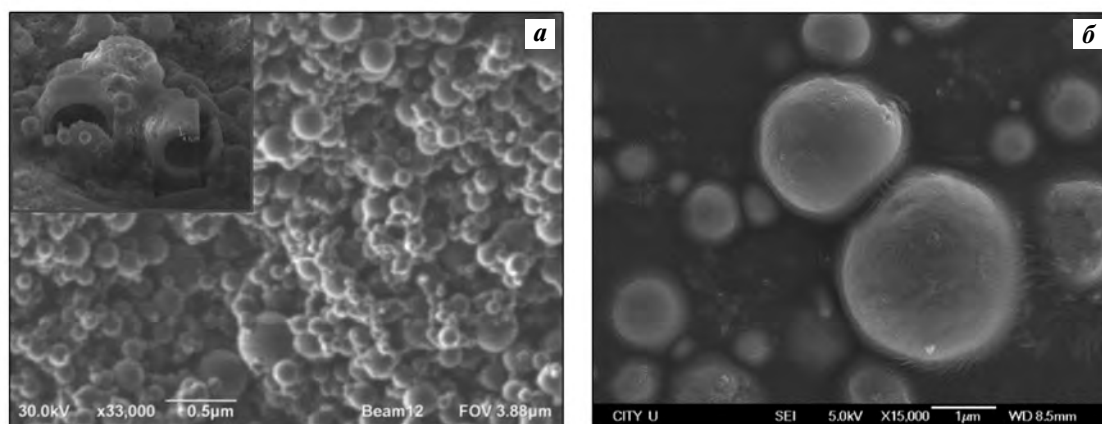


Рис. 2. СЭМ-изображения камерного продукта (частицы кремнезема сферической формы)

Fig. 2. SEM images of flotation tailings (spherical silica particles)

Таблица 3. Термодинамические данные процессов получения АМК

Table 3 Thermodynamic data on amorphous microsilica formation mechanisms

№	Процесс	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	T , К не более
1	$\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$	–414,25	–143,33	–371,538	2890
2	$2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$	–1939,19	–124,41	–1902,116	15587
3	$\text{Si}_{(\text{ж})} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	–943,31	–201,75	–883,189	4675
4	$2\text{SiO}_{(\text{r})} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO} + 2\text{SiO}_2$	–1064,03	–401,77	–944,303	2648
5	$2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$	–645,53	–330,84	–546,94	1951

данных, все механизмы образования АМК могут иметь место, поскольку величина энергии Гиббса каждого процесса имеет отрицательные значения. Наибольшей термодинамической вероятностью обладает процесс окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния (см. табл. 3, п. 2).

При этом все приведенные процессы образования аморфного кремнезема экзотермические. Для расчета количества тепла, выделяемого при образовании 252,67 кг АМК, выбран процесс 5. Поскольку энтальпия его образования составляет $\Delta H = -645,53$ кДж/моль, при формировании 252,67 кг сфероидизированного АМК выделяется $(252670 \cdot 645,53) : 60 : 3600 = 755,1$ кВт·ч тепла.

Расчет экономической эффективности использования микрокремнезема для получения литейных силуминов. В ходе расчета объем продаж сплава был рассчитан на 15 млн долл. США (8036 т/год). Средняя цена на кристаллический кремний составляет 2250 долл./т, а на микрокремнезем — 25 долл./т. Поскольку в АМК содержание кремния достигает ~50 %, то стоимость увеличится в 2 раза — до 50 долл./т.

Таким образом, разница в ценах на кристаллический кремний и микрокремнезем составляет 2200 долл. Потенциальная дополнительная прибыль (не учитывающая затрат на организацию технологий) на 1 т сплава (7 % Si) составит

$$P = 2200 \cdot 0,07 = 154 \text{ долл./т.}$$

С учетом планируемого объема производства сплавов годовая потенциальная прибыль (опять же без затрат на организацию процесса) при использовании новых технологий получения силуминов будет следующей:

$$P = 154 \cdot 8036 = 1\,237\,544 \text{ долл.}$$

Ориентировочные затраты на разработку и внедрение каждого направления новых методов получения силуминов (разработка проектной документации, изготовление устройства для подачи и ввода SiO_2 в алюминиевый расплав, материалы и оснастка для устройств, строительно-монтажные и пусконаладочные работы) составят 443478 долл.

Поскольку в случае использования микрокремнезема кремний находится в связанном состоянии, была определена себестоимость процесса его восстановления алюминием, включающая в себя такие составляющие, как:

— материальные затраты (комплектующие — сменные роторы из боросилицированного графита, лопатки для снятия шлака, термопары; вспомо-

гательные материалы — флюсы, электроэнергия);

— затраты на оплату труда;

— отчисления на социальные нужды;

— амортизация основных фондов;

— прочие расходы (затраты на удаление Al_2O_3 и его вторичную переработку в электролизерах, ремонт и обслуживание установок, подготовка и обучение кадров).

В результате общая себестоимость составила 52 долл./т. Продолжительность восстановления микрокремнезема, необходимого для получения сплава, содержащего 7 % Si, находится в диапазоне 30—40 мин (в зависимости от интенсивности перемешивания, температуры расплава и вводимого в него микрокремнезема).

Дополнительная прибыль, определенная как разность между выручкой от реализации сплава, полученного по традиционной и новой технологиям, составила 102 долл./т. Таким образом, с учетом всего объема производства сплавов (на 15 млн долл.) общая ее величина будет равна

$$P = 102 \cdot 8036 = 819\,672 \text{ долл.}$$

На основе суммы капитальных затрат и прибыли, получаемой в ходе реализации проекта, может быть определен срок его окупаемости:

$$C = 443\,478 / 819\,672 = 0,54 \text{ (~6 мес.).}$$

Таким образом, технология получения силуминов с использованием аморфного микрокремнезема характеризуется быстрой окупаемостью, а ее внедрение способно обеспечить значительное повышение экономической эффективности литейного производства.

Выводы

1. Экспериментально установлено, что пыль циклонов кремниевого производства содержит одностенные углеродные нанотрубки и аморфный микрокремнезем. Показана возможность разделения данного продукта методом флотации на 3 составляющие — песковую фракцию, камерный продукт, обогащенный SiO_2 , и пенный продукт, обогащенный углеродом в форме углеродных нанотрубок.

2. Результаты проведенных расчетов показали, что в ходе эндотермического процесса получения 1 т кристаллического кремния образуется 153 кг углеродных нанотрубок. При этом при получении

1 т кремния на образование УНТ затрачивается 3809,17 кВт·ч энергии.

3. Объяснен механизм образования УНТ при получении кристаллического кремния в трехфазных рудно-термических печах. Методом математического моделирования определены основные физико-механические характеристики нанотрубок: модуль упругости — 2000 ГПа, предел прочности — 75 ГПа, теплопроводность (при $T = 300$ К) — 4000 Вт/(м·К).

4. Расчеты теплового эффекта и энергии Гиббса реакций образования частиц аморфного микрокремнезема показали, что все процессы являются экзотермическими, а наибольшей термодинамической вероятностью обладает реакция окисления кислородом воздуха твердых частиц карбида кремния ($2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$).

5. Расчет экономической эффективности использования аморфного микрокремнезема для получения литейных силуминов демонстрируют быстрый срок окупаемости (6 мес.) и высокий уровень доходности проекта (819 672 долл.).

Исследование выполнено за счет гранта по финансовой поддержке научно-педагогических коллективов ИРНИТУ (проект № 02-ФПК-19).

Acknowledgments: *The research was supported by the grant for the financial support of Irkutsk National Research Technical University academic staff (Project № 02-fpk-19).*

Литература/References

1. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004.
Popov S.I. Silicon metallurgy in three-phase ore smelting furnaces. Irkutsk: CJSC «Kremnij», 2004 (In Russ.).
2. Айлер Р. Химия микрокремнезема. М.: Мир, 1982.
Ailer R. Silica chemistry. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
3. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: Изд. Дом «МИСиС», 2009.
Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow: Izd. Dom «MISiS», 2009 (In Russ.).
4. Кузьмин П.Б., Кузьмина М.Ю. О производстве чушек первичных силуминов, модифицированных стронцием. *Литейное производство*. 2014. No. 8. С. 2—5.
Kuz'min P.B., Kuz'mina M.Yu. On the production of ingots of primary silumins modified with strontium. Litejnoe proizvodstvo. 2014. No. 8. P. 2—5 (In Russ.).
5. Zhi-kai Zheng, Yong-jian Ji, Wei-min Mao, Rui Yue, Zhi-yong Liu. Influence of rheo-diecasting processing parameters on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—30%Si alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1264—1272.
6. Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M., Kuz'mina M.Y., Ivanchik N.N. Possibility of preparing alloys of the Al—Si system using amorphous microsilica. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. P. 86—91.
7. Kuz'min M.P., Kondrat'ev V.V., Larionov L.M. Production of Al—Si alloys by the direct silicon reduction from the amorphous microsilica. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. P. 647—652.
8. Jeon J.H., Shin J.H., Bae D.H. Si phase modification on the elevated temperature mechanical properties of Al—Si hypereutectic alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 748. P. 367—370.
9. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Possibilities and prospects for producing silumins with different silicon contents using amorphous microsilica. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2020. Vol. 30. No. 5. P. 1406—1418.
10. Sunil Kumar, Tiwari Harpreetsingh, Anil Midathada, Sumit Sharma, Uday Krishna Ravella. Study of fabrication processes and properties of Al—CNT composites reinforced by carbon nano tubes: A review. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5 (14). P. 28262—28270.
11. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'mina A.S. Production and properties of aluminum-based composites modified with carbon nanotubes. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 19 (5). P. 1826—1830.
12. Kuz'min M.P., Ivanov N.A., Kondrat'ev V.V., Kuz'mina M.Yu., Begunov A.I., Kuz'mina A.S., Ivanchik N.N. Preparation of aluminum—carbon nanotubes composite material by hot pressing. *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. P. 815—821.
13. Ok Hyoung Lee., Quanli Hu., Yoon-Jae Baek, Yun-Soo Lim, Tae-Sik Yoon. Secondary growth of CNTs on the surface of CNTs for the formation of high-density network structure. *Curr. Appl. Phys.* 2013. Vol. 13. P. S84—S87.
14. Yasser Zare, Kyong Yop Rhee. A simple and sensible equation for interphase potency in carbon nanotubes (CNT) reinforced nanocomposites. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9. P. 6488—6496.
15. Sijia Shen, Lingwei Yang, Chuanyun Wang, Liming Wei. A effect of CNT orientation on the mechanical property and fracture mechanism of vertically aligned carbon nanotube/carbon composites. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. P. 4933—4938.
16. Cao W., Chen S.-L., Zhang F., Wu K., Yang Y., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. PANDAT software with PanEngine, PanOptimizer and PanPrecipitation for multi-component phase diagram calculation and materials property simulation. *Calphad*. 2009. Vol. 33 (2). P. 323—342.
17. Gowri Sanka P.A. Udhayakumar Kaithamalai. Mechan-

- cal and electrical properties of single walled carbon nanotubes: A computational study. *Eur. J. Sci. Res.* 2011. Vol. 60 (3). P. 342—358.
18. Bakker H. Enthalpies in alloys. Miedema's semi-empirical model. Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd., 1998.
19. Кузьмин М.П., Бегунов А.И. Приближенные расчеты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия. *Вестник ИрГТУ*. 2013. No. 1 (72). С. 98—102.
Kuz'min M.P., Begunov A.I. Approximate calculations of the thermodynamic characteristics of intermetallic compounds based on aluminum. *Vestnik IrGTU*. 2013. No. 1 (72). P. 98—102 (In Russ.).
20. Терентьев В.Г., Школьников Р.М., Гринберг И.С., Черных А.Е., Зельберг Б.И., Чалых В.И. Производство алюминия. Иркутск: Папирус—АРТ, 1998.
Terentyev V.G., Shkolnikov R.M., Grinberg I.S., Chernykh A.E., Zelberg B.I., Chalykh V.I. Aluminum production. Irkutsk: Papirus—ART, 1998 (In Russ.).
21. Гаврилин И.В., Кечин В.А., Колтышев В.И. Применение кремнийсодержащих материалов для получения сплавов алюминий—кремний. *Теория и технология литейных сплавов*. 1999. No. 5. С. 10—12.
Gavrilin I.V., Kechin V.A., Koltyshev V.I. The use of silicon-containing materials for the production of aluminum-silicon alloys. *Teoriya i tekhnologiya litejnyh splavov*. 1999. No. 5. P. 10—12 (In Russ.).
22. Jiang B., Ji Z., Hu M., Xu H., Xu S. A novel modifier on eutectic Si and mechanical properties of Al—Si alloy. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 239. P. 13—16.
23. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Касим А.М. Расчет нагрева стального стержня, используемого при рафинировании технического алюминия. *Вестник ИрГТУ*. 2019. No. 23 (3). С. 617—627.
Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Grigoriev V.G., Kasim A.M. Calculation of the heating of a steel rod used in the refining of technical aluminum. *Vestnik IrGTU*. 2019. No. 23 (3). P. 617—627 (In Russ.).
24. Hernández-Martínez D., Leyva-Verduzco A.A., Rodríguez-Félix F., Acosta-Elías M., Wong-Corral F.J. Obtaining and characterization of silicon (Si) from wheat husk ash for its possible application in solar cells. *J. Cleaner Product.* 2019. Vol. 279. Art. 122698.
25. Kuz'min M.P., Xiao-Yuan Li, Kuz'mina M.Y., Begunov A.I., Zhuravlyova A.S. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 67. P. 35—38.
26. Yan Hu, Hai Hao. Effect of different parameters on solidification structure of multi-crystalline silicon produced by continuous casting. *Int. J. Heat Mass. Trans.* 2019. Vol. 137. P. 1221—1231.
27. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Production of primary silumins ingots modified with strontium. *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 316. P. 490—495.
28. Kuz'min M.P., Xiao-Yuan Li, Kuz'mina M.Y., Begunov A.I., Zhuravlyova A.S. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 67. P. 35—38.
29. Kuz'mina A.S., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min M.P. Morphology of ZnO films fabricated by electrochemical oxidation of metallic Zn. *Mater. Sci. Forum*. 2019. Vol. 989. P. 210—214.
30. Kuz'min M.P., Chu P.K., Qasim A.M., Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Obtaining of Al—Si foundry alloys using amorphous microsilica — Crystalline silicon production waste. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 806. P. 806—813.
31. Zenkov E.V., Tsvik L.B. The formation of differently directed test forces and experimental evaluation of material strength under biaxial stretching. *PNRPU Mech. Bull.* 2018. Vol. 1-2. P. 71—76.
32. Zenkov E.V. Update of the equations of the limit state of the structural material with the realization of their deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 944. Art. 012128.
33. Zenkov E.V., Tsvik L.B. Increasing the reliability the combined criteria of the static strength of a material of complexly loaded deformable structures. *Mater. Phys. Mech.* 2018. Vol. 40. P. 124—132.
34. Fedorov S.N., Kurtenkov R.V., Vasiliev V.V. Stabilization TiO₂ anatase by F-ion doping for solar panel producing. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. Vol. 1124. P. 1—5.
35. Gorlanov E.S., Bazhin V.Yu., Fedorov S.N. Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum. *Refract. Industr. Ceram.* 2016 Vol. 57(3). P. 292—296.