

ВЕРОЯТНОСТНО-ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО РАЗЛОЖЕНИЮ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ

Анна Владимировна Троеглазова

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, кандидат технических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии, тел. (923)254-06-87, e-mail: troeglasovaa@mail.ru

Предложен альтернативный метод кислотного выщелачивания кремнийсодержащих металлургических образцов с использованием ультразвуковых колебаний для количественного извлечения Si из твердой фазы в раствор. Исследовано влияние ультразвуковой вибрации, температуры выщелачивания, времени контакта фаз, массы образца, размера частиц, доли фтористоводородной кислоты в реакционной смеси. Результаты лабораторных исследований показали, что кислотное выщелачивание с помощью ультразвуковых колебаний является эффективным, безопасным и экономически выгодным способом подготовки образцов кремнийсодержащих металлургических образцов.

Ключевые слова: извлечение кремния, ультразвуковое разложение, металлургические образцы, кислотное выщелачивание, математическое моделирование.

PROBABILITY-DETERMINED DESIGN PLANNING FOR DECOMPOSITION OF SILICON-CONTAINING SAMPLES

Anna V. Troeglazova

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10, Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor, Department of Special-Purpose Devices, Innovatics and Metrology, phone: (923)254-06-87, e-mail: troeglasovaa@mail.ru

An alternative method of acid leaching of silicon-containing metallurgical samples using ultrasonic vibrations is proposed in order to extract Si quantitatively from the solid phase into the solution. The effect of ultrasonic vibration, leaching temperature, phase contact time, weight of the sample, particle size, fraction of hydrofluoric acid in the reaction mixture was investigated. The results of laboratory studies showed that acid leaching assisted by ultrasonic vibrations is an efficient, safe and economically profitable way of sample preparation of silicon-containing metallurgical samples.

Key words: silicon extraction, ultrasonic decomposition, metallurgical samples, acid leaching, mathematical modeling.

Введение

Большинство металлургических образцов различных производств содержит большое количество кремния в виде различных соединений. Такие металлургические образцы вызывают особый интерес в качестве вторичного источника примесных элементов (Fe, Al, Ca, Cu и Ni), а также получения кремния высокой чистоты.

Качество получаемой продукции определяется ее матричным и примесным составом, поэтому важно проводить аналитический контроль на всех стадиях технологического процесса. Измерение аналитического сигнала осуществляют в основном в растворах, полученных после разложения образцов путем кислотного растворения [1-5]. Процесс анализа имеет ряд трудностей, которые обусловлены сложным составом анализируемого раствора, высоким фоновым сигналом пробы, а также матричными спектральными помехами. Несмотря на ряд недостатков (высокий солевой фон, высокая агрессивность среды, длительность стадии пробоподготовки, высокая погрешность) данный способ широко применяется в промышленности. Для обеспечения полного вскрытия кремнийсодержащих образцов в качестве реагента в основном применяют концентрированную азотную кислоту с добавлением плавиковой кислоты [4, 6-8]. В настоящее время вместо азотной кислоты также может применяться и соляная кислота [6, 7], пероксид водорода [8] и другие окислители.

Для повышения эффективности процесса растворения образцов исследованы различные добавки. Например, добавление уксусной кислоты в смесь азотной и плавиковой кислот повышает эффективность извлечения алюминия до 99,98 %, чистота кремния при этом достигает 99,99 % за 25 часов проведения процесса [9]. Добавление гафния также повышает степень извлечения примесей из образцов металлургического кремния [10].

Наряду с химической оптимизацией процесса растворения, возможно применение дополнительных факторов. Процесс кислотного растворения под действием ультразвуковых колебаний имеет ряд преимуществ по сравнению с разложением при термическом нагреве [5, 11-15]. Процесс ультразвукового разложения протекает более эффективно, при этом в несколько раз сокращается время пробоподготовки, снижается расход реагентов, исключаются потери летучих компонентов, улучшаются условия работы, уменьшаются энергозатраты и трудоемкость этапа пробоподготовки.

Трудоемкость процесса растворения образцов кремния является весьма актуальной задачей в современной аналитической химии кремний содержащих металлургических образцов.

Цель исследования заключается в установлении оптимальных условий извлечения кремния из твердой фазы в раствор при кислотном растворении с ультразвуковыми колебаниями.

Методы и материалы

Для проведения исследований по оптимизации условий пробоподготовки использовали образец медного концентрата, в котором содержание кремния составило $(68800,0 \pm 6,1)$ ppm [16, 17].

Разложение осуществляли путем растворения навески в смеси азотной и плавиковой кислот под действием ультразвуковых колебаний после измельчения до частиц размером от 0,5 мм до 3,0 мм. Навеску измельченного образца помещали во фторопластовый стакан вместимостью 50 см³, добавляли 15 см³ реак-

ционной смеси, состоящей из растворов концентрированных азотной и фтороводородной кислот. Моделирование процесса разложения осуществляли методом шестифакторного вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [18-20]. Изучаемые факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Уровни факторов при оптимизации параметров пробоподготовки образцов

Номер фактора	Фактор	Уровни					
		1	2	3	4	5	6
1	Мощность ультразвукового воздействия, %	10	20	40	60	80	90
2	Температура растворения, °С	20	30	40	50	60	70
3	Продолжительность растворения, мин	10	20	30	40	60	90
4	Масса навески, г	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	1,50
5	Размер частиц, мм	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
6	Доля HF в смеси, %	0,7	3,3	6,7	10,0	13,3	16,7

В качестве параметров отклика рассматривали степени извлечения кремния (%) из твердой фазы в раствор, значения которых определяли на основании результатов фотометрического определения содержания аналита в растворе, полученном после разложения [16, 17, 21]. Шестифакторное планирование эксперимента на шести уровнях предполагает проведение 36 опытов с одновременным варьированием всех факторов (табл. 2).

Таблица 2

Матрица шестифакторного планирования эксперимента

№	кодированные						№	кодированные						№	кодированные					
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	1	1	1	1	1	1	13	1	3	4	5	6	2	25	1	5	6	2	3	4
2	2	2	2	2	2	2	14	2	4	5	6	1	3	26	2	6	1	3	4	5
3	3	3	3	3	3	3	15	3	5	6	1	2	4	27	3	1	2	4	5	6
4	4	4	4	4	4	4	16	4	6	1	2	3	5	28	4	2	3	5	6	1
5	5	5	5	5	5	5	17	5	1	2	3	4	6	29	5	3	4	6	1	2
6	6	6	6	6	6	6	18	6	2	3	4	5	1	30	6	4	5	1	2	3
7	1	2	3	4	5	6	19	1	4	5	6	2	3	31	1	6	2	3	4	5
8	2	3	4	5	6	1	20	2	5	6	1	3	4	32	2	1	3	4	5	6
9	3	4	5	6	1	2	21	3	6	1	2	4	5	33	3	2	4	5	6	1
10	4	5	6	1	2	3	22	4	1	2	3	5	6	34	4	3	5	6	1	2
11	5	6	1	2	3	4	23	5	2	3	4	6	1	35	5	4	6	1	2	3
12	6	1	2	3	4	5	24	6	3	4	5	1	2	36	6	5	1	2	3	4

На основании результатов эксперимента после усреднения действия всех факторов строили точечные графики зависимости степеней извлечения кремния от уровней варьируемых факторов. Полученные зависимости описываются уравнением (1) [18]:

$$y = a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad (1)$$

где y – числовое значение параметра отклика сигнала, %; n – число уровней варьируемых факторов; x – значения выбранных факторов заданного уровня; a_i – численные коэффициенты.

Для установления значимости или незначимости графических зависимостей применяли коэффициент нелинейной множественной корреляции (R) и его значимость (t_R). Для вывода обобщенного уравнения и проверки его адекватности было применено уравнение Протодьяконова [18].

Результаты

Результаты анализа растворов, полученных после кислотного растворения под действием ультразвуковых колебаний, представленные в виде степеней извлечения аналитов из твердой фазы в раствор, представлены в табл. 3.

Полученные результаты степеней извлечения кремния распределены по шести изучаемым факторам (табл. 4).

Таблица 3

Степени извлечения аналитов после кислотного растворения образцов под действием ультразвуковых колебаний

№	R, %	№	R, %	№	R, %	№	R, %	№	R, %	№	R, %
1	100	7	74	13	11	19	90	25	87	31	90
2	27	8	97	14	55	20	100	26	13	32	13
3	4	9	7	15	27	21	100	27	2	33	43
4	64	10	7	16	14	22	80	28	49	34	80
5	90	11	70	17	27	23	79	29	36	35	66
6	91	12	92	18	95	24	61	30	87	36	83

Таблица 4

Экспериментальные значения частных функций

Фактор	Степени извлечения кремния (%) по шести уровням						
	1	2	3	4	5	6	Среднее
1	75,339	50,727	30,741	49,031	61,386	84,787	58,668
2	52,350	61,168	48,183	61,531	65,795	62,984	58,668
3	63,203	53,077	52,422	51,986	68,096	63,227	58,668
4	64,535	63,542	50,969	54,506	58,527	59,932	58,668
5	56,468	50,775	59,763	64,220	59,060	61,725	58,668
6	77,132	37,064	51,599	71,851	66,424	47,941	58,668

Обсуждение

Расчитанные значения коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 для каждого фактора и результаты матричной проверки значимости влияния факторов на степень извлечения аналита представлены в табл. 5.

Таблица 5

Расчетные значения частных функций для определения степени извлечения кремния (%)

Коэффициент	Факторы					
	1	2	3	4	5	6
a_0	93,70	51,69	59,21	60,64	50,64	61,17
a_1	-2,49	0,06	-0,18	-15,19	6,88	-0,35
a_2	0,027	0,002	0,003	10,29	-1,06	-0,005
R	0,9905	0,9925	0,9951	0,9927	0,9968	0,9472
t_R	10,20	11,47	14,19	11,65	17,66	4,18

Превышение значения значимости коэффициента корреляции t_R критического значения коэффициента Стьюдента (2,776) свидетельствует о значимости влияния каждого из шести рассмотренных факторов на степень извлечения кремния из образца медного концентрата в раствор способом кислотного растворения под действием ультразвуковых колебаний [12-14].

Коэффициент корреляции, рассчитанный на основании данных табл. 5, составил 0,3733. Превышение значимости коэффициента корреляции (2,35) критического значения коэффициента Стьюдента $t(0,95; n = 36) = 2,28$ свидетельствует об адекватности выведенного обобщенного уравнения Протодьяконова [18].

На основании полученных результатов (табл. 3) были выбраны оптимальные условия кислотного разложения, позволяющие проводить количественное извлечение аналита: мощность ультразвукового воздействия на смесь 40 %, температура растворения 40 °С, продолжительность растворения 30 мин, масса навески 0,1 г, размер частиц 0,50 мм, доля HF в смеси 3,3 %.

Заключение

Проведенные расчеты позволили установить оптимальные условия извлечения кремния из твердой фазы медных концентратов в раствор путем кислотного растворения под действием ультразвукового воздействия. Установленные условия пробоподготовки могут быть использованы при разработке методик выполнения измерения определения массовых концентраций аналитов в металлургических образцах для заводских лабораторий.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (№1915/ГФ4 «Разработка аналитических средств контроля технологического процесса переработки медных концентратов»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Yan-Hui Sun, Qi-Hui Ye, Chang-Juan Guo, Hong-Yu Chen, Xu Lang, Finlow David, Qi-Wen Luo, Chun-Mei Yang. Purification of metallurgical-grade silicon via acid leaching, calcination and quenching before boron complexation // *Hydrometallurgy*, 2013, Volume 139, P. 64–72.

2 Jacques Schott, Oleg S. Pokrovsky, Olivier Spalla, François Devreux, Alexandre Gloter, Jerzy A. Mielczarski. Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 98, 1 December 2012, P. 259–281.

3 Яковлева Т.Н., Темерев С.В., Троеглазова А.В. Выбор условий подготовки образцов для определения содержания микропримесей Со (II) в медном концентрате // *Ползуновский вестник*, № 4. – Т. 2. – 2016. – С. 155–160.

4 Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. - 243 с.

5 Бутенко В.В., Яковлева Т.Н., Троеглазова А.В., Злобина Е.В., Коротков И.С., Аубакирова Р.А. Влияние способов пробоподготовки на фотометрическое определение содержания теллура и кобальта в образцах медных концентратов // *Вестник КазНУ. Серия химическая.* - № 1, 2016. – С. 27–31.

6 Huixian Lai, Liuqing Huang, Chenghao Lu, Ming Fang, Wenhui Ma, Pengfei Xing, Jintang Li, Xuetao Luo. Leaching behavior of impurities in Ca-alloyed metallurgical grade silicon // *Hydrometallurgy*, 2015, Volume 156, P.173–181.

7 Karl Visnovec, Chirag Variawa, Torstein Utigard, Aleksandar Mitrašinović. Elimination of impurities from the surface of silicon using hydrochloric and nitric acid // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, Volume 16, Issue 1, P. 106–110.

8 Huixian Lai, Liuqing Huang, Chuanhai Gan, Pengfei Xing, Jintang Li, Xuetao Luo. Enhanced acid leaching of metallurgical grade silicon in hydrofluoric acid containing hydrogen peroxide as oxidizing agent // *Hydrometallurgy*, Volume 164, 2016, P. 103–110.

9 Joonsoo Kim, Sunho Choi, Jinseok Lee, Boyun Jang. Effects of a new acid mixture on extraction of the main impurities from metallurgical grade silicon // *Hydrometallurgy*, Volume 157, 2015, P. 234–238.

10 Yun Lei, Wenhui Ma, Xiaodong Ma, Jijun Wu, Kuixian Wei, Shaoyuan Li, Kazuki Morita. Leaching behaviors of impurities in metallurgical-grade silicon with hafnium addition // *Hydrometallurgy*, Volume 169, 2017, P. 433–439.

11 Raquel Domínguez-González, Antonio Moreda-Piñeiro, Adela Bermejo-Barrera, Pilar Bermejo-Barrera. Application of ultrasound-assisted acid leaching procedures for major and trace elements determination in edible seaweed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Talanta*, Volume 66, Issue 4, 2005, P. 937–942.

12 M. De Sousa, A. Vardelle, G. Mariaux, M. Vardelle, U. Michon, V. Beudin. Use of a thermal plasma process to recycle silicon kerf loss to solar-grade silicon feedstock // *Separation and Purification Technology*, Volume 161, 2016, P. 187–192.

13 Henrik Grénman, Elena Murzina, Mats Rönholm, Kari Eränen, Jyri-Pekka Mikkola, Marko Lahtinen, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin Enhancement of solid dissolution by ultrasound // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 46, Issue 9, 2007, P. 862–869.

14 Милушкин В.М., Ильин А.П. Сорбционные процессы извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломита // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. Вып. 2. – С. 308–314.

15 Марукович Е.И., Харьков В.А., Попелушко А.П., Сазоненко И.О. О перспективах применения акустических воздействий в металлургических процессах // Литье и металлургия. – 2009. № 1(50). – С. 129–133.

16 Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 386 с.

17 ГОСТ 15934.4-80 Концентраты медные. Методы определения двуокси кремния. – Введен 01.07.1987. – Госстандарт СССР. – 11 с.

18 Малышев В.П.. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента / В.П.Малышев – Алма-Ата: «Наука», 1977. – 35 с.

19 Макаричев Ю.А., Иванников Ю.Н. Методы планирования эксперимента и обработки данных. – Самара: СГТУ, 2016. – 132 с.

20 Фомин В.Н., Ковалева А.А., Алдабергенова С.К. Использование многофакторной переменной в методе вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». - № 3(87). – 2017. – С. 91–100.

21 Мышляева Л. В., Краснощеков В.В. Аналитическая химия кремния. – М.: Наука, 1972. – 211 с.

© А. В. Троеглазова, 2020