Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический

университет»

На правах рукописи

Anul

### ИЛЬИН Александр Александрович

# ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮСОВ

Специальность 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Н.В. Немчинова

Иркутск - 2024

### оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВО MG-Si И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ	
БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛУРГИИ	13
1.1 Технология производства MG-Si	17
1.2 Шлаки, образующиеся при производстве MG-Si	28
1.2.1 Печные шлаки	28
1.2.2 Рафинировочные шлаки	32
1.2.3 Шлаковые включения в готовой продукции	33
1.3 Нарушения технологии выпуска кремниевого расплава из	
рудотермической печи	35
1.4 Применение борсодержащих материалов в металлургии	37
1.4.1 Роль борного ангидрида как компонента шлаковых систем	38
1.4.2 Получение железорудных окатышей	44
1.4.3 Аглодоменное производство	46
1.4.4 Сталеплавильное производство	48
1.4.5 Ферросплавное производство	50
1.5 Проблема наличия бора в MG-Si	54
1.6 Выводы по главе 1	55
ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ	
МОДЕЛЬНЫХ ШЛАКОВЫХ СИСТЕМ CaO-SiO <sub>2</sub> И CaO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58
2.1 Методика изучения структуры и определения вязкости шлака	58
2.2 Подготовка модельных шлаков и стекол для аналитических	
исследований	62
2.3 Анализ структуры шлаковых расплавов методом рамановской	
спектроскопии	65
2.4 Анализ взаимосвязи параметров структуры шлаковых расплавов и	
динамической вязкости	69
2.5 Выводы по главе 2	74

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА МЕЖДУ	
MG-Si И МОДЕЛЬНЫМИ ШЛАКО-СОЛЕВЫМИ СИСТЕМАМИ	
В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ	
УСЛОВИХ	77
3.1 Изучение распределения бора в восстановительных	
условиях в системах кремний-шлак	78
3.2 Экспериментальные работы по рафинированию кремниевого расплава	
от бора	93
3.2.1 Эксперименты по изучению влияния газогидродинамического	
режима продувки воздухом кремниевого расплава на показатели очистки	
от бора	96
3.2.2 Эксперименты по влиянию добавки соединений лития	
в рафинирующий шлак на удаление бора при комбинированной очистке	
кремния	113
3.3 Предполагаемый механизм удаления бора из расплава MG-Si	118
3.4. Выводы по главе 3	122
ГЛАВА 4. УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	
ПО ВЫПЛАВКЕ MG-Si В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ	
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮСА	125

4.2 Выплавка металлургического кремния						
4.2.1 Состав шихты для выплавки MG-Si	126					
4.2.2 Результаты опытных плавок	133					
4.2.3 Изучение распределения бора и железа между продуктами						
плавки						
4.3 Расчет ожидаемой экономической эффективности от внедрения						
технологических решений по улучшению процесса выплавки						
MG-Si	140					
4.4 Экологические аспекты технологии выплавки MG-Si с применением	141					

4.1 Подготовка электродуговой печи к экспериментам ...... 125

борсодержащих материалов	
4.5 Испытания выплавки MG-Si в электродуговой печи с угольными	
электродами со сквозными осевыми отверстиями	145
4.6 Выводы по главе 4	149
Заключение	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	157
Приложение А. Марки рафинированного кремния АО «Кремний»	170
Приложение Б. Свидетельство о государственной регистрации	
программы для ЭВМ	172
Приложение В. Акт лабораторных испытаний по комбинированному	
рафинированию кремниевого расплава	173
Приложение Г. Виды примесных пород Актаского месторождения кварца	174
Приложение Д. Сертификат на колеманит (Турция)	175
Приложение Е. Акт укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке	
MG-Si с применением борсодержащего флюса	176
Приложение Ж. Акты от TOO «ANSA Silicon»	
(Республика Казахстан) и от АО «Кремний» (Россия)	177
Приложение И. Акты о внедрении в учебный процесс ИРНИТУ и КарИУ.	179

#### введение

#### Актуальность темы исследования

В связи с растущими масштабами промышленного производства и развития всех его отраслей спрос на металлургический (технический) кремний MG-Si (от англ. Metallurgical Grade Silicon) как основного легирующего элемента, используемого для изготовления различных сплавов, а также как компонента для изготовления химической и полупроводниковой продукции неуклонно растет.

Вопросами оптимизации получения кремния в рудотермических печах (РТП), совершенствованию их конструкции, а также разработкой способов рафинирования кремниевого расплава занимались и занимаются ученые многих стран, где развито промышленное производство MG-Si: О.М. Катков, М.И. Гасик, В.П. Елютин, Р.И. Рагулина, С.И. Венгин, Л.В. Черняховский, И.М. Седых, А.Е. Черных, С.И. Попов, Г.Н. Кожевников, А.Г. Водопьянов, Н.В. Евсеев, В.И. Жучков, К.С. Ёлкин, В.А. Ким, М.Ж. Толымбеков, М. Тангстэд, Е. Рингдален, Л. Якоббсон, Дж. Вангскашен, А. Шей, Ж. Динг и др.

В процессе производства MG-Si в РТП возникают проблемы, связанные с образованием тугоплавких шлаков, которые скапливаются на подине печи и перегораживают леточное отверстие, не давая возможности произвести выпуск кремния. Восстановление нормального хода плавильной печи – достаточно сложный процесс, сопровождаемый значительными экономическими потерями (повышенными расходами электроэнергии и сырьевых материалов, дополнительными затратами на дополнительные флюсы и др.). Для быстрого решения проблемы ошлакования леточного отверстия в практике металлургического производства применяют флюсы (например, оксиды кальция, магния, бора), способствующие понижению вязкости тугоплавких шлаков и выведению их из печи. Так, введение борсодержащих флюсов в шихту плавки, согласно проведенным многочисленным исследованиям А.А. Акбердина, А.С. Кима, Р.Б. Султангазиева, В.И. Жучкова, О.В. Заякина, А.А. Бабенко, А.С. Загайнова, А.В. Сычева, Л.А. Смирнова и многих др., оказывает благоприятное влияние на шлаковые режимы выплавки стали, чугуна, различных ферро-, алюмокремниевых сплавов и обеспечивает максимально эффективное решение проблемы ошлакования и восстановления нормальной работы плавильной печи.

Однако в металлургии кремния при введении дополнительных компонентов в шихту плавки возникает проблема: загрязнение расплава MG-Si вводимыми элементами. Особенно снижает качество целевого продукта примесь бора, ухудшающая свойства кремния, применяемого в качестве исходного материала для изготовления солнечных модулей и батарей. В связи с этим исследования по изучению физико-химических свойств шлаков, характерных для периодов ошлакования леточного отверстия РТП при выплавке MG-Si, разработка мероприятий, направленных на стабилизацию работы РТП (с помощью вводимых борсодержащих флюсовых добавок) и последующего рафинирования кремниевого расплава от бора, являются перспективными и актуальными.

Работа выполнена в направлении утвержденной Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы, основной целью которой является конкурентоспособная обрабатывающая промышленность Республики Казахстан на внутреннем и внешних рынках.

Цель работы: разработка технологических решений, направленных на стабилизацию работы электродуговой печи при выпуске MG-Si за счет применения борсодержащих флюсов с последующей очисткой от бора кремниевого расплава.

#### Задачи работы:

проведение анализа современного состояния производства MG-Si
в электродуговых печах и выявление возможных путей решения проблемы
ошлаковывания подины РТП при выпуске кремниевого расплава;

6

– теоретическое изучение взаимосвязи динамической вязкости шлаков в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, с параметрами их структуры для определения условий (основности шлака и содержания бора в нем), способствующих уменьшению ошлаковывания подины ванны;

проведение экспериментальных исследований по изучению равновесного распределения бора в системе кремний – шлаковая система (CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) в восстановительных условиях, моделирующих процесс рудотермической плавки;

 разработка компьютерной программы для экспресс-расчета коэффициента распределения бора между MG-Si и шлаком в восстановительных условиях;

– проведение лабораторных испытаний по комбинированному рафинированию расплава MG-Si (продувкой воздухом и обработкой рафинирующими шлаками CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O, CaO-SiO<sub>2</sub>-LiF) для изучения влияния его параметров на степень удаления бора;

определение оптимального содержания компонентов рафиниру ющего шлака и необходимого количества шлака (по отношению к кремние вому расплаву) при применении комбинированного рафинирования кремние вого расплава;

 описание предполагаемого механизма удаления бора из кремниевого расплава при комбинированной очистке рафинирующим шлаком и продувкой воздухом;

проведение укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке
MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ<sup>-</sup>А с использованием в качестве флюсов борсодержащих материалов и извести;

– расчет ожидаемой годовой эффективности при использовании борсодержащего флюса для устранения ошлаковывания подины РТП кремниевой плавки в условиях проектируемого завода по производству MG-Si

ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан);

 проведение оценки экологических рисков при применении борсодержащих флюсов в технологии получения MG-Si.

#### Научная новизна

На основе изучения корреляционных зависимостей между динамической вязкостью шлаков и параметрами их структуры определена оптимальная основность шлака кремниевой плавки (CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63) при содержании оксида бора в нем  $\approx 1$  % для устранения ошлакования подины рудотермической печи.

Установлено, что процесс восстановления кремния из кремнезема шлаковых систем в слабовосстановительных условиях не оказывает влияния на переход бора из кремниевого расплава в шлак.

Установлено влияние параметров комбинированного рафинирования кремниевого расплава (скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы и содержания оксида или фторида лития 3–5 % в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO<sub>2</sub>) на скорость удаления бора и его остаточное содержание в металлургическом кремнии.

#### Практическая значимость

Проведенные укрупненно-лабораторные испытания по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·A с добавкой в плавку флюсов – колеманита и извести – показали стабильную работу печи без трудностей при выпуске кремниевого расплава (имеется акт испытаний). Основность шлака составила 0,63 при содержании оксида бора 1,07 %.

Показано, что при использовании колеманита в процессе плавки поступление бора в MG-Si снизилось на 17,94 %, что связано, по нашему мнению, со снижением времени контакта накапливающегося на подине расплава шлака с жидким кремнием. Добавка борсодержащего флюса также обеспечило снижение расхода шихтовых материалов на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака.

Для более глубокой очистки кремниевого расплава от бора рекомендован комбинированный способ: окислительная продувка (со скоростью воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы до 250–290 м/с) с одновременной обработкой рафинирующим шлаком следующего состава: СаО и SiO<sub>2</sub> в соотношении 1:1 с добавкой 3–5 % оксида или фторида лития. По результатам лабораторных испытаний продолжительность рафинирования составила 8–10 мин за счет меньшей кратности шлака (40–50 %) по окончании продувки.

Согласно предварительной оценке экономического эффекта от использования борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si, снижение себестоимости продукции составляет 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. Ожидаемый годовой экономический эффект для проектируемого кремниевого завода TOO «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) составляет 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности 35 тыс. т MG-Si в год.

Проведенная экологическая оценка введения при выплавке MG-Si борсодержащего флюса в сочетании с известью показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК (для условий проектируемого предприятия TOO «ANSA Silicon»).

Рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны.

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты, разработанная компьютерная программа для ЭВМ представляют научно-практический интерес для промышленного производства (акт АО «Кремний») и используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия» (акты внедрения в ИРНИТУ и КарИУ).

#### Материалы и методы исследования

Для изучения свойств и химического состава модельных и печных шлаков рудотермической плавки, сырьевых материалов, используемых для выплавки MG-Si в РТП, применялись различные методы анализа: рамановский спектроскопический (RS), рентгенофлюоресцентный (XRF), рентгенофазовый (XRD), металлографический, рентгеноспектральный микроанализ (EPMA), а также масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Математическая обработка данных, полученных в результате лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний, осуществлялась с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается необходимым объемом проведенных теоретических и экспериментальных исследований, применением современных аналитических методов исследований и сертифицированного оборудования лабораторий ИРНИТУ и КарИУ; обусловлена их соответствием известным тенденциям развития кремниевой отрасли, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиции теории пирометаллургических процессов и практики аналогичных процессов.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Основные параметры борсодержащего флюса – основность CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63 и содержание оксида бора в нем на уровне 1 %, определенные на основе корреляционных зависимостей между динамической вязкостью шлаков в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, и параметрами их структуры.

2. Результаты экспериментов по определению коэффициента распределения бора между MG-Si и шлаковыми системами CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в восстановительных условиях.

3. Параметры комбинированного рафинирования кремниевого распла-

ва (скорость подачи воздуха – до 250–290 м/с, содержание в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO<sub>2</sub> с основностью ~1 добавок оксида или фторида лития 3–5 %), способствующие достижению остаточного содержания бора в MG-Si ~ 0,2 ppm при продолжительности процесса 8–10 мин и кратности шлака по окончании продувки 40–50 %.

 Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке MG-Si с применением борсодержащего флюса (колеманита) и известняка в одноэлектродной печи мощностью 250 кВ<sup>-</sup>А.

5. Технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны, и с рекомендациями по комбинированному рафинированию для удаления бора.

Личный вклад автора состоит в формулировке задач диссертационного исследования; в подготовке образцов модельных шлаков, MG-Si и печных шлаков к исследованиям; проведении анализов; разработке компьютерной программы для ЭВМ; выполнении необходимых расчетов; проведении лабораторных испытаний, математической обработке и обобщении полученных результатов экспериментальных исследований; проведении укрупненнопромышленных испытаний; анализе и сопоставлении экспериментальных и теоретических данных; подготовке научных публикаций и материалов для участия в конференциях; формулировке выводов, рекомендаций и заключения по работе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на LIV Республиканской науч.-практ. конф. «Молодежь, наука и техника: пути совершенствования и интеграции» (г. Темиртау, Республика Казахстан, 8 апреля 2024 г.), XIV Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием «Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств» (г. Иркутск, 24–26 апреля 2024 г.), XII Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы – 2024» (г. Крас-

11

ноярск, 9-13 сентября 2024 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 научных трудов, включая 2 статьи в рецензируемых журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science, 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ, 1 статью в сетевом издании (РИНЦ), а также публикации в материалах Всероссийской научнопрактической конференции с международным участием и Международного Конгресса.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 158 наименований. Работа содержит 169 страниц машинописного текста, включая 27 таблиц и 68 рисунков; имеется 8 приложений.

Благодарности. Автор выражает благодарность сотрудникам ИРНИТУ: научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующей кафедрой Немчиновой Нине Владимировне, к.т.н., доценту кафедры Тютрину Андрею Александровичу; а также к.т.н., старшему преподавателю кафедры «Металлургия и материаловедение» КарИУ Зобнину Николаю Николаевичу за помощь при выполнении диссертационной работы.

# ГЛАВА 1. ПРОИЗВОДСТВО MG-Si И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В МЕТАЛЛУРГИИ

Металлургия является одной из передовых отраслей промышленности всех развитых стран в мире, включая Республику Казахстан и Россию [1–5].

Ресурсо- и энергосбережение – одна из основных стратегических целей развития металлургической отрасли Российской Федерации на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 г. [6]. Среди основных мер государственной поддержки металлургической промышленности Республики Казахстан можно отметить активное проведение промышленной и технологической модернизации производства, внедрение современных технологий, энерго- и ресурсосбережения, обеспечение технической и экологической безопасности, эффективное использование сырья и материалов [2, 7].

В настоящее время продвижение технологических решений, направленных на ресурсо- и энергосбережение, является определяющим фактором в поддержании конкурентоспособности металлургии среди других секторов экономики. Производство MG-Si в рудотермических печах относится к энергоемкому производству, в связи с этим разработка технологических решений, направленных на улучшение технологии выплавки кремния и экономию сырьевых ресурсов, является актуальной.

Кремний является одним из востребованных элементов во многих отраслях промышленности. Основные области применения MG-Si: для раскисления и легирования стали и чугуна (преимущественно ферросилиция); в качестве легирующего агента других металлов, по большей части алюминия с получением широко используемых в промышленности силуминов; как сырье в химической промышленности для получения силиконов, кремнийорганических соединений, стекловолокна и т.п.; в качестве исходного материала для производства изделий солнечной энергетики и полупроводниковой промышленности (электронные устройства и фотоэлектрические элементы, поликристаллический кремний и др.) [8–11]. Согласно данным [12], основным потребителем кремния металлургических марок является производство алюминиевых сплавов (47 %), на втором месте находится химическая промышленность (41 %), где широко востребованным продуктом выступают силиконы. На электронную промышленность и солнечную энергетику приходится ~12– 15 % мирового производства металлургического кремния, используемого в качестве исходного сырья (~340 тыс. т/год).

Мировые производственные мощности по выпуску MG-Si составляют ~ 2,4 млн т в год и распределяются между основными странами следующим образом (рисунок 1.1) [13]. Первое место среди производителей MG-Si занимает Китай, доля которого на рынке ~47 %, за ним следуют Европа (~17 %), Северная Америка (~10 %), Южная Америка (~9 %).

Как указали в своем обзоре авторы [14], на сегодняшний день Китай производит 80 % всего MG-Si ремния в мире. При необходимости он может увеличить производство вдвое к 2032 г. Только один самый крупный завод в Китае «Hoshine Silicon Industry Co.Ltd.» производит MG-Si в 2 раза больше (годовая мощность 1,2 млн т), чем все существующие производственные мощности Европейского Союза. В Латинской Америке производство MG-Si незначительно сократилось или остается на одном уровне. США потеряли конкурентноспособность и на весь ввозимый кремний установили очень высокие таможенные пошлины. Все предприятия, намечавшие проекты по расширению мощностей производства или строительству новых, остановили свои планы до лучших времен, кроме китайских, которые планируют пуск новых кремниевых печей в 2024 и 2025 гг, сообразно планам развития. В 2022 г. кремний производили 24 компании на 37 заводах с 107 установленными печами в 16 странах мира, без Китая. В Китае, по данным «Shanghai Metals Market» 2023 г., находится 210 заводов, но не все мощности задействованы.

В Республике Казахстан в Каратольском районе Алматинской области в г. Уштобе запущен после 6-летнего простоя завод по производству высокомарочного кремния – ТОО «Металлургический комбинат «KazSilicon» (начал свою деятельность в 2006 г.) на проектную мощность 6 тыс. т кремния в год [15]. В качестве рудного сырья планируется использовать жильный кварц на собственном месторождении «Сарыкульское» вблизи села Жылыбулак Каратальского района. В настоящее время специализируется на выпуске ферросплавов.



Рисунок 1.1 – Мощности по производству MG-Si в мире

До недавнего времени осуществляло свою деятельность ТОО «Таи-Кеп Temir» (г. Караганда), входящее в АО «Национальная горнорудная компания Tau-Ken Samruk», которое производило MG-Si до 23 тыс. т в год [16]. Завод был запущен осенью 2010 г. как «Silicium Kazakhstan» на проектную мощность 30 тыс. т MG-Si в год. С 2014 г. предприятие было национализировано и получило новое название. В первые годы своей деятельности завод использовал в качестве рудной части шихты жильный кварц из Улытаутского района. В последнее время кремнеземсодержащим сырьем служил высококачественный кварц (с содержанием в среднем 99,5 % SiO<sub>2</sub>) месторождения Актас, расположенного в Центральном Казахстане [17]. Руда включает вредные примеси в виде  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, TiO<sub>2</sub>, которые отделяются при обогащении на дробильно-промывочно-сортировочном комплексе. Древесный уголь, полукокс каменноугольный (спецкокс), получаемый термической обработкой из неспекающихся энергетических углей Шубаркольского разреза [18],

нефтекокс, кокс каменноугольный использовали при плавке в качестве углеродистых восстановителей. Учеными Казахстана ведутся исследования по поиску новых видов углеродистых восстановителей для выплавки MG-Si [19–21]. В последнее время появилась информация, что у предприятия появился новый собственник – консорциум в составе компаний «METALEEN INVESTMENTS HOLDINGS» LLC и «TSP ALÜMİNYUM ANONİM ŞİRKETİ» [22], что, несомненно, будет способствовать возобновлению деятельности предприятия по выпуску MG-Si.

В Казахстане идет строительство нового кремниевого завода: компания «ANSA Silicon» создает свой первый производственный объект по выпуску MG-Si в г. Экибастуз Павлодарской области. В настоящее время на стадии проекта находится строительство четырех погружных дуговых печей мощностью 21 MB A для производства 35 тыс. т MG-Si в год. Поставщиком технологии является «Tenova Pyromet» (Италия) – один из лидеров на рынке производства дуговых печей с погруженными электродами [23]. В качестве кремнеземсодержащего сырья на предприятии планируется использовать кварциты Макбельского месторождения, расположенного в Жамбылской области.

Металлургический кремний в России производят в АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.), ООО «РУСАЛ Кремний Урал»» (г. Каменск-Уральский, Свердловская обл.), входящих в компанию РУСАЛ. АО «Кремний» выделилось из цеха производства MG-Si (функционировало с 1981 г.) Иркутского алюминиевого завода в самостоятельное предприятие и на сегодняшний день является крупнейшим производителем кремния металлургических марок в России [24]; объем производства кремния в 2023 г. в АО «Кремний» составил 33,96 тыс. т. Данное предприятие производит высокочистые марки кремния – рафинированный кремний. Рудной базой для производства технического кремния служит кварцит Черемшанского месторождения [25–28], а также химически чистые кварциты Урда-Гарган, залежи которого расположены в Окинском районе (оба рудника расположены на территории Республики Бурятия). В качестве углеродистых восстановителей для выплавки кремния традиционно используют нефтекокс двух производителей – АО «Ангарская нефтехимическая компания» (г. Ангарск) и ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» (г. Пермь). Также применяют древесный уголь, каменный уголь различного происхождения: Ленинск-Кузнецкого угольного бассейна (шахт «Инская», «Шахта им. Ярославского»), Республики Казахстан, Бачатского угольного разреза АО «УК «Кузбассразрезуголь». До недавнего времени в состав комплексного восстановителя для выплавки MG-Si входил каменный уголь производства «Thyssen Krupp» (Колумбия), в последние 2 года стали использовать альтернативный колумбийскому углю углеродсодержащий материал: технографит производства ЗАО «Технографит» (г. Вязьма) [11, 29–31].

Угольные электроды (диаметром 1200 мм), используемые в РТП, поступают с АО «Энергопром – Новосибирский электродный завод». Древесная щепа добавляется в шихту плавки MG-Si в качестве рыхлителя для обеспечения постоянства содержания углерода при объемном дозировании [11, 26].

#### 1.1 Технология производства MG-Si

На рисунке 1.2 представлена принципиальная технологическая схема производства MG-Si в рудотермических печах [8].

Выплавка кремния осуществляется в РТП, процесс основан на взаимодействии кремнезема с углеродом восстановителей при нагреве шихтовой смеси до температуры 1800–2400 °C [8, 9, 11, 28, 32, 33]. Процесс протекает с большим поглощением тепла: для получения 1 кг кремния необходимо затратить ~25,14·10<sup>3</sup> кДж. Для достижения высоких температур в зоне химического взаимодействия тепло образуется за счет сгорания угольных электродов РТП. Процесс получения MG-Si можно описать общей реакцией:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + CO_2$$
 (1.1)



Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема производства MG-Si в рудотермических печах, оригинал рисунка в [8]

При восстановлении кремнезема происходит образование ряда промежуточных соединений: карбида кремния SiC, газообразного и сконденсированного монооксида кремния SiO [9, 11, 32, 33].

Обобщение значительного количества опубликованных в различных научных изданиях сведений, посвященных теоретическим вопросам карботермической плавки кремнезема в РТП, приведены в [34, 35].

#### Подготовка сырья к плавке

Сырьевые материалы должны разгружаться на складе сырья и храниться отдельно. На этом этапе осуществляется входной контроль качества сырья. В кварце контролируется фракционный состав, содержание оксидов железа, алюминия, кальция и титана, а в восстановителях – содержание влаги, золы (в золе – оксида железа) и выход летучих, а также фракционный состав. В большинстве случаев все материалы с места хранения подаются в приемный бункер тракта подачи сырьевых материалов фронтальным погрузчиком. На многих предприятиях в технологическом цикле производства MG-Si не предусмотрена предварительная подготовка сырьевых материалов перед подачей в бункера суточного запаса, поэтому особое значение имеет гранулометрический состав сырья и материалов.

При подаче кварца и восстановителей производится удаление металлических предметов с помощью магнитного сепаратора, а посторонних предметов (например, досок) – вручную. В большинстве случаев сырьевые материалы транспортируются фронтальным погрузчиком из склада сырья к загрузочному (приемному) бункеру. Под бункерами с шихтовыми материалами расположены виброконвейеры и весовые бункера, которые взвешивают сырьевые материалы согласно заданному составу шихты, и готовая шихтовая смесь подается в электродуговую печь.

#### Рудовосстановительная плавка

Выплавка MG-Si ведется в РТП переменного тока. Шихта на колошнике печи постоянно перемешивается (рыхлится) специальными машинами для обработки колошника, и по мере схода шихты в зону реакции подается новая порция сырья.

Наиболее важным фактором для стабильной работы печи является необходимость поддержания температурного профиля в слое материала на как можно более постоянном уровне. На рисунке 1.3, *a*, *б* представлена колошниковая зона рудотермической печи мощностью 30 MB<sup>•</sup>A, выполненной по конструкции «SMS Demag» (Германия) и установленной в TOO «Tau-Ken Temir»; на рисунке 1.3, *в* – РТП на 25 MB<sup>•</sup>A (АО «Кремний»).

Зона реакции (тигель) включает пространство вокруг электрода на высоту его заглубления в шихту и подэлектродную полость, в которой горит электрическая дуга. Стенками тигля служит гарнисаж печи, состоящий на 60–90 % из карборунда, ближе к электроду тигель состоит из шихты, сходящей вниз вместе с образующимся шлакокарбидным расплавом, далее следует оплавляющиеся слой шихты.







Необходимо поддерживать достаточно высокий уровень шихты для того, чтобы в начале процесса снижения уровня шихты в наличии имелась «подогретая» шихта для заполнения образовавшейся пустоты. Уровень загрузки шихты вокруг электродов должен составлять 300–500 мм над кожухом печи и быть слегка пониженным на краю кожуха (с целью предотвращения выпадания шихты из РТП). Признаком необходимости перемешивания горячей шихты и загрузки шихты в области электродов является появление многочисленных мелких ярко окрашенных зон газовыделения на поверхности шихты или образование большой воронки в поверхности шихты, вызванной быстрым снижением уровня шихты.

Данные состояния создаются зоной реакции. Осуществление перемешивания и загрузки шихты в РТП необходимо для исчезновения газовыделения на поверхности шихты в печи. Данное газовыделение вызвано выходом газообразного SiO. Оно является результатом накопления газа в зоне реакции РТП. Как правило, тенденция к выделению газа проявляется вблизи электродов, т.к. газ идет по пути наименьшего сопротивления. Если допустить неконтролируемое выделение газа, то это приведет к следующим недостаткам: потерям энергии (газообразный SiO имеет температуру 1600–1800 °C) и SiO<sub>2</sub>; низкой температуре выплавляемого Si; нарушению температурного профиля; трудностям с контролем углеродного баланса; образованию значительного количества дыма; опасности повышения температуры установки обеспыливания и повреждения компрессионных колец и контактных щек РТП.

Наиболее эффективным методом борьбы с выделением газа является засыпание нагретой шихты в зону газовыделения под углом и постепенное смещение данной зоны в центральную часть печи. После остановки газовыделения необходимо покрыть данный участок разогретой шихтой. В качестве другого способа применяется вскрытие зоны газовыделения; при этом следует с помощью машины для обработки колошника раскрыть отверстие зоны газовыделения, засыпать данный участок подогретой сырьевой смесью и затем покрыть шихтой, имеющей температуру окружающего воздуха.

С точки зрения работы печи на температурный профиль в слое материала могут влиять избыточные движения электродов; слишком интенсивная обработка и перемешивание (перегребание) поверхности шихты машиной для обработки колошника; чрезмерно быстрое вращение РТП.

Правильный способ обработки поверхности шихты заключается в простом распределении шихты по поперечному сечению и проталкиванию дополнительной порции шихты на участки, где наблюдается тенденция к образованию свищей.

#### Выпуск расплава из печи

Выпуск кремния из РТП производится периодически (рисунок 1.4). Для поддержания стабильной работы печи необходимо осуществлять удовлетворительный выпуск, т.е. должен соблюдаться график выпуска Si из печи. Графиком устанавливается время на выпуск кремния из печи и время выдержки летки в закрытом состоянии между выпусками кремния из печи. Соблюдение графика должно обеспечивать на каждом выпуске примерно одинаковое количество Si при бесперебойной работе печи на заданной мощности. Количество выпусков и интервал между выпусками определяется съемом электроэнергии (а, следовательно, и количеством наработанного металла).



Рисунок 1.4 – Выпуск расплава кремния из печи в ковш (TOO «Tau-Ken Temir»)

Если летка находится в холодном состоянии, в особенности, если необходимо открывать новую летку, сначала должен использоваться аппарат для ее прожига с применением графитированного электрода (диаметром 100 мм). Питание электрического аппарата для вскрытия летки (прожига) осуществляется от одного из электродов.

В случае если не удается вскрыть летку прожиговым аппаратом, для этой цели применяется кислородная фурма. Выпуск кремния производится в сухой, хорошо прогретый ковш до температуры 700–1000 °C, накрытый крышкой, как показано на рисунке 1.4. После вскрытия летки поток металла должен поддерживаться при помощи аппарата прожига. В случае затягивания леточного отверстия шлаком и частичного или полного блокирования выхода расплава из печи, после прогрева аппаратом прожига летка шуруется сухой деревянной жердью или металлическим прутом, что способствует выводу шлака из печи. Операции прочистки и закрытия летки производятся инструментом через специальное окно теплозащитного экрана, размер которого контролируется передвижной створкой. После завершения каждого выпуска летка закрывается пробками, изготовленными из огнеупорной глины и смешанными с угольной пылью, коксовой мелочью или дробленой электродной массой. Наличие угля в пробке способствует более легкому вскрытию летки с использованием электрода для выпуска.

#### Рафинирование и разливка кремния

Для достижения высокой степени чистоты выплавляемого кремния применяется рафинирование с помощью газовоздушной смеси, которая подается от компрессора посредством технологического трубопровода в ковш через продувочные пробки, установленные в днище рафинировочного ковша. Регулирование и контроль количества подаваемого газа осуществляется с помощью запорной арматуры, манометров и расходомеров.

Рафинированный кремний из ковша разливается в изложницы, размер которых в ТОО «Таи-Ken Temir» составляет  $1,8 \times 1,8 \times 0,2$  м, слоем 150-170 мм (рисунок 1.5, *a*). Эти рамы устанавливаются на разливочных столах. Края рам и поверхность разливочного стола подсыпается кремнием мелкой фракции (0–2 мм или 2–10 мм). Также в место падения струи разливаемого кремния в рамы укладываются куски кремния размером ~  $250 \times 250 \times 250$  мм из предыдущих выпусков. Расплав из ковша выливается на куски кремния, уложенные в разливочных столов. В процессе разливи и замывания подсыпки и материала разливочных столов. В процессе разливки кремния из каждого ковша отбирается проба кремния для проведения анализа. После разливки ковш транспортируется в горячем состоянии на стенд очистки ковшей, где производится очистка ковша от затвердевших остатков шлака и настыли с помощью соответствующих инструментов и оборудования, таких как машина для чистки ковшей, стержни, ломы и т.д.

#### Дробление и сортировка кремния

После полного затвердевания кремния рамы мостовым краном транспортируются для остывания. После остывания (~45 мин) рамы поднимаются с помощью мостового крана, застывший металл удерживается в конструкции рамы. Затем рама с находящимся в ней металлом транспортируется к столу грубого дробления Si: опускается на колосники стола, где гидромолотом производится предварительное (грубое) дробление. После этой операции в саморазгружающийся контейнер сгружается кремний фракции 0–300 мм.



Рисунок 1.5 – Рафинированный кремний: *a* – разливка в изложницы (ТОО «Tau-Ken Temir»); *б* – разливка и слитки кремния из изложниц (АО «Кремний»)

Далее контейнер с кремнием транспортируется вилочным погрузчиком в отделение промежуточного хранения продукции, где после приемки и присвоения марки выгружается в сортовой закром с соответствующей маркой кремния. Из сортовых закромов кремний фракции 0–300 мм с помощью фронтального погрузчика, подается в приемный бункер дробильносортировочного комплекса. Далее кремний попадает на ленточный конвейер, посредством которого подается в щековую дробилку, где он дробится на куски размером 0–100 мм. Затем кремний транспортируется ленточным конвейером на грохот, где происходит его рассев на четыре фракции (по требованиям потребителей ТОО «Tau-Ken Temir»): от -100 мм до +60 мм; от -60 мм до +10 мм; от -10 мм до +2 мм; от -2 мм до 0 мм.

Конечной продукций ТОО «Таи-Кеп Temir» являлся Si различных марок согласно стандарту Республики Казахстан (СТ РК) 2662-2015 «Кремний металлургический. Технические условия» (таблица 1.1, рисунок 1.6, *a*). Таблица 1.1 – СТ РК 2662-2015 «Кремний металлургический. Технические условия»

			Массовая	доля		
Марка кремния	Si 0/ wa wawaa	примеси, %, не более				
		51, %, He Mehee	Железо	Алюминий	Кальций	
Ī	1101	99,79	0,10	0,10	0,01	
ſ	2202	99,58	0,20	0,20	0,02	
Ī	3301	99,39	0,30	0,30	0,01	
	3303	99,37	0,30	0,30	0,03	
Ī	331	99,30	0,30	0,30	0,10	
	4401	99,19	0,40	0,40	0,01	
Ī	4403	99,17	0,40	0,40	0,03	
Ī	411	99,40	0,40	0,10	0,10	
I	421	99,30	0,40	0,20	0,10	
	441	99,0	0,40	0,40	0,10	
553		98,70	0,50	0,50	0,30	
	773	98,30	0,70	0,70	0,30	
Кр00		99,0	0,4	0,3	0,4	
	Кр0	98,8	0,5	0,4	0,4	
	Kp1	98,0	0,7	0,7	0,6	
	Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	
l	Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	
КрЖ		91,0	свыше 1,5	свыше 1,5	свыше 1,5	



Рисунок 1.6 – Кремниевая продукция: *a* – ТОО «Tau-Ken Temir»; *б* – АО «Кремний»

Очищенный от примесей кремний на предприятии производился согласно требованиям «Кремний технический рафинированный. Технические условия СТ ТОО 13124001446-001-2016. ТОО «Tau-Ken Temir».

АО «Кремний» поставляет потребителям кремний двух фракций – 0–5 мм и 10-100 мм. Производят MG-Si (согласно ГОСТ 2169-69. Кремний технический. Технические условия») с содержанием целевого продукта 96-99 %. Для марки Кр00, % масс.: Si – не < 99,0; Fe – не > 0,4; Al – не > 0,3; Ca - не > 0,4; сумма определяемых примесей - не > 1,0. Для марки Кр0, % масс.: Si – не < 98,8; Fe – не >0,5; Al – не >0,4; Ca – не > 0,4; сумма определяемых примесей – не >1,2. Для марки Кр1, % масс.: Si – не < 98,0; Fe – не > 0,7; Al – не >0,7; Са – не >0,6; сумма определяемых примесей – не > 2,0. Для марки Кр2, % масс.: Si – не < 97,0; Fe – не >1,0; Al – не >1,2; Ca – не > 0,8; сумма определяемых примесей – не >3,0. Для марки Кр3, % масс.: Si – не < 96,0; Fe - не > 1,5; Al - не > 1,5; Ca - не > 1,5; сумма определяемых примесей - не > 4,0. Также предприятии производят рафинированный кремний, на 1711-004-49421724-2024, в котором кремния должно отвечающий ТУ содержаться в диапазоне 98,0–99,5 % (Приложение А, см. рисунок 1.6, б).

Металлографическим методом анализа на металлографическом микроскопе Olympus GX-51 («Olympus», Япония) автором были проанализированы экспериментальные образцы MG-Si, полученные при плавке в лаборатории НАО «КарИУ» в одноэлектродной дуговой печи (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Данные металлографических исследований экспериментального образца MG-Si (КарИУ) в светлом (*a*) и темном (*б*) полях (увеличение 5х)

Как видно из данных рисунка 1.7, *а*, интерметаллические включения (полупрозрачные) совместно с неметаллическими (непрозрачными) распределяются по границам зерен кремния. Неметаллические включения имеют округлую форму (рисунок 1.7, *б*). Выплавляемый в электродуговых печах кремний всегда содержит незначительное количество примесных включений, главным образом силицидов железа с примесями алюминия, кальция, титана. Также он содержит кислородсодержащие соединения в виде шлаковых включений (продукты недовосстановления оксидов сырьевых материалов) и частицы окси- и карбида кремния (продукты неполноты протекания восстановительных процессов в печи [9]). Так, методом рентгенофазового спектрального микроанализа (ЕРМА, от англ. Electron Probe Microanalysis) на микроанализаторе Superprobe JXA-8200 («Jeol Ltd.», Япония) автором были проанализированы образцы кремния АО «Кремний», рисунок 1.8, таблица 1.2.



Рисунок 1.8 – Данные ЕРМА образца MG-Si (АО «Кремний»): *а* – общий вид поверхности образца кремния, *б* – данные ЕРМА (точки 1-6 – см. таблицу 1.2)

Как видно из представленных на рисунке 1.8 и в таблице 1.2 данных, включение в исследуемом образце представлено интерметаллидами следующего состава: CaSi<sub>2</sub> (с незначительным количеством Al), AlFeSi<sub>2</sub> и AlFeSi<sub>2</sub> (с примесью Ca), FeSi<sub>2</sub> (с примесью Al), FeSi<sub>2</sub>Ti (с примесями Ca и Al) и FeSi<sub>2</sub>Ti (с примесью Zr). Наличие циркония в составе примесного включения можно объяснить его переходом в кремниевый расплав (в незначительном количестве) из кирпичной футеровки РТП. Глубокий анализ видов примесных включений в MG-Si проведен автором [34].

Точки зонда (рисунок 1.7, б)	Si	Fe	Ti	Ca	Al	Zr	Сумма
1	58,216	0,000	0,000	41,301	0,483	0,000	100,0
2	37,273	0,000	0,000	26,607	36,120	0,000	100,0
3	34,487	34,652	0,000	7,368	23,493	0,000	100,0
4	52,421	44,460	0,000	0,000	3,119	0,000	100,0
5	34,349	27,015	22,986	6,105	5,772	3,773	100,0
6	34,542	33,189	22,041	0,000	1,507	8,721	100,0

Таблица 1.2 – Результаты ЕРМА образца MG-Si с АО «Кремний»

Из бункеров хранения готовой продукции посредством системы вибролотков и ленточных конвейеров кремний требуемой фракции транспортируется на станцию заполнения мешков или на конвейер загрузки контейнеров, тары и автотранспорта. Кремний может быть отгружен потребителю или транспортируется на склад готовой продукции [36].

#### 1.2 Шлаки, образующиеся при производстве MG-Si

#### 1.2.1 Печные шлаки

Получение в РТП кремния восстановлением из кремнеземсодержащего сырья углеродом относится к бесшлаковым процессам (в отличие от аналогичного производства ферросплавов [10]), однако при плавке образуется незначительное количество данного продукта (до 5 % в мощных печах, 2–3 % – в печах малой и средней мощности), что снижает извлечение кремния ( $\varepsilon_{si}$ ) в среднем на 2,2 и 1,2 % соответственно [28, 32].

Шлаки, которые образуются при выплавке MG-Si, отличаются от обычных известных металлургических шлаков [10, 37]: они обладают бо́льшей плотностью (в диапазоне 2,84–2,9 г/см<sup>3</sup> исходя от вида его шлакообразующих компонентов) по сравнению с выплавляемым кремнием (~2,34 г/см<sup>3</sup>) [38]. При возможных отклонениях работы РТП от нормального режима дан-

ный шлак опускается на подину, в результате чего образуется тугоплавкая, сложная по составу подовая настыль, температура плавления которой может достигать 1600 °C. Такие шлаки имеют вязкость ~3–5 Па·с. Степень кислотности шлаков подовой настыли обычно составляет в среднем 2,8, поэтому данный продукт пирометаллургического процесса относят к так называемым вязким «длинным шлакам» [39].

Как указано в работах [40, 41], при высокотемпературной выплавке MG-Si в РТП формируются сложные по составу соединения на основе оксида кальция: анортит (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), алит (8CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), геленит (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>), имеющие высокие температуры плавления и повышенную вязкость, что способствует снижению  $\varepsilon_{Si}$  в технологическом процессе из-за его потерь в виде запутавшихся в шлаковой фазе взвесей кремния.

В печном шлаке кремниевой плавки могут содержаться также до 15-40 % Si, 33-47 % SiO<sub>2</sub> и 6,5-25,0 % SiC. Если плавка в РТП кремнеземсодержащей шихты ведется с отклонениями от технологических параметров, в шлаках повышается содержание α-SiO<sub>2</sub>-кристобалита и SiC. Присутствие оксидов алюминия и кальция (как составляющих более сложных по составу силикатов с высокими температурами плавления) свидетельствует о том, что в РТП при плавке происходит недовосстановление кремния из кремнезема. CaO·SiO<sub>2</sub> составляет основу печных шлаков [41]. В работах [41, 42] приведены результаты исследований авторов образцов печного шлака с РТП № 6 (мощностью 25 MBA) АО «Кремний». Образцы шлака для исследований были отобраны с леточного отверстия в период планового ремонта данной печи. Как видно из данных рисунка 1.9, в структуре шлака четко видны капельки (корольки) кремния. По данным рентгенофлюоресцентного анализа (XRF, от англ. X-ray Fluorescence) печной шлак содержит множество примесных элементов, поступающих в РТП с рудным сырьем, восстановителями, угольными электродами [41–43].





Рисунок 1.9 – Печной шлак кремниевого производства АО «Кремний» [41, 42]: *а* – микрошлиф печного шлака; *б* – металлографическое исследование (светлое поле); *в* – данные XRF, *г* – рентгенограмма образца печного шлака

Как видно из представленных на рисунке 1.10 и в таблице 1.3 данных, приведенных в работах [44, 45], печной шлак является источником поступления примесных элементов в виде кислородсодержащих соединений (оксидов Si, Ca и Al, включения 1-5, 12-15) в кремниевый расплав. Кремний, запутавшийся в таком шлаке (включения 6, 7 и 9), также содержит интерметаллические соединения, образовавшиеся при взаимодействии основного элемента – кремния – с восстановленными металлами из оксидов сырья (включения 8, 10, 11, зафиксированы силициды железа с примесью титана).



Рисунок 1.10 – Фото поверхности образца печного шлака (данные EPMA): *а* – общий вид, *б* – фото поверхности образца печного шлака в режиме СОМРО (1-15 – точки, химический состав приведен в таблице 1.3) [45]

Точки зонда	Содержание элемента, % масс.					
(см. рисунок 1.10)	Si	0	Fe	Ca	Ti	Al
1	26,676	44,191	_	18,619	-	10,515
2	27,419	43,799	_	18,552	_	10,230
3	26,507	44,585	_	18,508	_	10,400
4	43,433	36,039	_	12,719	_	7,810
5	30,708	42,792	_	16,455	_	10,045
6	100,000	_	—	—	—	—
7	100,000	—	_	—	-	—
8	50,709	—	42,918	—	6,373	—
9	100,000	—	_	—	-	—
10	50,791	—	41,799	—	7,410	—
11	75,962	—	15,171	—	8,867	—
12	53,066	26,830	_	12,695	_	7,409
13	24,830	49,240	—	15,655	—	10,275
14	25,684	46,867	_	16,770	_	10,678
15	22,075	45,532	_	14,255	_	18,139

Таблица 1.3 – Результаты ЕРМА образца печного шлака

Кремний из летки выливается в виде струи с высокой температурой в ковш (для последующего окислительного рафинирования) в течение 3 ч (в среднем). Данный расплав содержит образованный при плавке шихты в РТП печной шлак. При этом примесные элементы из подовой настыли РТП захватываются потоком расплава и переходят в кремний, снижая качественные характеристики продукта [36]. Иногда при скоплении шлака в РТП его можно удалить с помощью известняка, поступающего в количестве ~4 кг на плавку вместе с шихтой [32]. Одним из путей снижения содержания примесей в MG-Si является окислительное его рафинирование в ковше продувкой воздухом (в АО «Кремний»), направленное в первую очередь на очистку от Al и Ca [11, 30].

#### 1.2.2 Рафинировочные шлаки

Еще одним продуктом пирометаллургического процесса при получении MG-Si – окислительном рафинировании – являются рафинировочные шлаки. Количество данного образующегося шлака составляет ~7–10 % от массы кремния (при этом учитывается и масса вводимого флюса – кварцевого песка) [30]. Рафинировочный шлак относится к довольно плотному материалу с характерными включениями кремния и стекловидной с зеленоватым оттенком фазой, основу которой составляет SiC.

Автор [44] в своей работе указал, что согласно данным рентгенофазового (рентгенодифракционного) анализа (XRD, от англ. X-ray Diffraction), выполненного на дифрактометре ДРОН-7 (Россия) в центральной заводской лаборатории АО «Кремний», основными компонентами шлака являются, % масс.: Si – 50,5; SiC – 6,2; C – 0,7; SiO<sub>2</sub> (кварцит) – 1,6; SiO<sub>2</sub> (кристобалит) – 3,1; CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> (анортит) – 8,7; SiO<sub>2</sub> (аморфная фаза) – 29,3. Анортит являются продуктом недовосстановления оксидов сырья при плавке [40].

В работе [44] указано, что согласно проведенному в Институте земной коры СО РАН (г. Иркутск) анализу пробы рафинировочного шлака с АО

«Кремний», в шлаке содержится, %: масс.: 75 – кремния, 10 – углерода (в виде графита), 5 – α-SiO<sub>2</sub>-кристобалита. Кроме этого, в пробе зафиксированы в незначительном количестве диалюминат кальция, следы карборунда, полевого шпата. Как показали результаты исследования образца шлака методом EPMA, приведенные автором в [44], шлак представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из кремния, силикатных фаз (в частности, алюмосиликата кальция) (рисунок 1.11).



Рисунок 1.11 – Электронное изображение РСМА образца рафинировочного шлака: *а* – фото поверхности; *б* – спектры элементов [44]

#### 1.2.3 Шлаковые включения в готовой продукции

Исследования авторов [34, 46] фазового состава примесей в кремнии металлографическим методом анализа на микроскопе МИМ-8 (Россия) показали наличие в образцах кремния металлических и неметаллических (шлаковых) фаз, рисунок 1.12 [46]. Образцы кремния изучались в отраженном свете (белом или светлом поле), в темном поле. По данным проведенных исследований, в образце MG-Si зафиксированы интерметаллиды и шлаковые включения. При кристаллизации к границам зерен отгоняется жидкая, более легкоплавкая фаза (эвтектические смеси). И в данной фазе концентрируются многие примеси: Al, Ca, Mg, Na, Mn, K. Элементы, образующие стеклофазу (Na, K, Si), в темном поле светятся желто-белым цветом и располагаются по краям зерен кремния.



Рисунок 1.12 – Неметаллические включения (нетравленный образец MG-Si после рафинированного) в светлом (*a*) и темном (*б*) полях [34]

Часто стеклофаза ассоциирует с металлом, как более легкоплавкая отгоняется при кристаллизации кремния также к границам его зерен [46]. Выделение стеклофазы наблюдается по краю крупного включения. Восстановленные металлические примеси образуют интерметаллиды, которые располагаются в основном по границам зерен, в ассоциации со стеклофазой. Шлаковые (силикатные) включения имеют округлую форму, наиболее часто встречаемые соединения – моносиликат кальция CaO·SiO<sub>2</sub>, α-SiO<sub>2</sub>–кристобалит. Часто фаза, выделяясь при кристаллизации, служит зародышем для другой фазы. Карбид кремния также фиксируется в образцах рафинированного кремния. При микроскопическом исследовании в анализируемых образцах также были обнаружены SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O·3CaO·6SiO<sub>2</sub>.

## 1.3. Нарушения технологии выпуска кремниевого расплава из рудотермической печи

В процессе выплавки MG-Si в электродуговых печах возникают проблемы, связанные с образованием тугоплавких шлаков различного происхождения, скапливаемые на подине РТП [8]. Шлаки перегораживают леточное отверстие и не дают возможности произвести выпуск расплава. Частично проблема обусловлена тем, что используемые шихтовые материалы содержат оксидные примеси, которые в процессе плавки не восстанавливаются, образуя тугоплавкий шлак. Кроме этого, данная проблема вызвана наличием человеческого фактора, который нередко приводит к несоблюдению требований ведения технологии выплавки MG-Si в электродуговых печах [39].

Содержание оксида кремния в шлаке при этом может достигать 50–70 %. Как указывалось выше, в нормальном режиме работы РТП шлаки формируются из примесей, содержащихся в кварцевом сырье и золе углеродистых восстановителей. Однако при нарушении работы печи (неправильная работа на колошнике при загрузке шихты, недостаток восстановителя, некорректный электрический режим плавки, недостаточная реакционная способность комплексного восстановителя и т.д.) возможно ошлакование частично расплавленной неоднородной вязкой магматической массой, включающей оплавленный кварц, частички непрореагировавшего восстановителя и т.д. Пример такой массы, накапливающейся в плавильной ванне и вышедшей из леточного отверстия печи 25 МВ·А ТОО «Таu-Кеn Теmir», представлен на рисунке 1.13 ([39]).

При этом вывести печь из подобного состояния и стабилизировать технологический процесс очень сложно; данное состояние сопровождается значительными экономическими потерями (повышенным расходом электроэнергии, перерасходом сырьевых материалов, дополнительным расходом флюсов и др.).



Рисунок 1.13 – Магматическая масса, приводящая к ошлакованию плавильной ванны при выплавке MG-Si в рудотермических печах в TOO «Tau-Ken Temir» [39]

В большинстве случаев для придания шлакам необходимых технологическому процессу свойств используют добавление в шихту различных флюсов [47]. В качестве флюсов в металлургии используются материалы, содержащие оксиды кремния, кальция, железа, бора, а также соответствующие хлориды, фториды и т.д. [48–54]. Флюсы наряду с формированием шлака определенного состава с требуемой температурой пирометаллургического процесса, улучшением электропроводности обеспечивают снижение вязкости металлургических шлаков в зависимости от потребностей технологии.

Например, добавки оксида железа (II) придают шлаку бо́льшую жидкотекучесть [55, 56]. Однако Fe при плавке кремнеземсодержащей шихты имеет очень низкие коэффициенты перехода в шлак и газовую фазу и практически полностью остается в MG-Si, ухудшая его качественные характеристики. Поэтому при производстве кремния данный флюс не используют.

Также введение флюсов в карботермический процесс получения MG-Si нежелательно, поскольку их переизбыток способствует увеличению общего количества шлака. А это, в свою очередь, приводит к повышению удельного расхода электроэнергии РТП.

Добавляемый для устранения проблемы выпуска расплава из РТП флюс должен обеспечить разжижение шлака, способствующее быстрому выпуску. Для обеспечения возможности данной «беспроблемной» технологической операции при выплавке MG-Si важно изучить свойства шлаков, характерных для изучаемого производства в нормальном режиме
работы и при отклонении от нормы. В том числе с добавкой флюсующих компонентов, которые будут способствовать восстановлению нормальной работы РТП.

Для поиска флюсов, пригодных для использования при выплавке MG-Si с целью снижения вязкости шлаков, необходимо изучить практику металлургического производства.

При изучении литературных источников было выявлено, что проблема, связанная со сложным выпуском расплава из плавильного агрегата, возникает не только при выплавке MG-Si, но и при выплавке ферросилиция, феррохрома и других сплавов. Имеются работы, в которых для быстрого шлакоудаления и восстановления нормальной работы печей используют единовременную подачу флюсов, содержащих оксид бора. Бор также используют в металлургических переделах для придания готовому продукту необходимых свойств.

#### 1.4 Применение борсодержащих материалов в металлургии

Роль бора в современной металлургии значительна, несмотря на то, что его применяют не столь активно. В элементном виде он вводится в сталь и различные сплавы для улучшения их свойств (например, как это описано в работах [57–61]). В статье [53] авторы обобщили и достаточно полно осветили преимущества и широкое применение бора для микролегирования стали, чугунов всех классов, различных сплавов, что обусловлено его дешевизной и доступностью, безопасностью применения и экологичностью.

В наших исследованиях в первую очередь интерес представляет роль бора как компонента шлаковых систем – флюсовой добавки (в виде оксида бора) для улучшения их свойств.

В черной металлургии исследователями широко изучено и продолжает активно изучаться вопрос о влиянии бора на характеристики процессов всех стадий металлургического передела: агломерации, окатывания, процессов выплавки чугуна и различных ферросплавов, производства стали [53]. Значительное число работ в данном направлении выполнено учеными Химико-металлургического института им. Ж. Абишева и НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова» (г. Караганда, Республика Казахстан), Института металлургии УрО РАН, ФГАОУ ВО «Ур-ФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и АО «Уральский институт металлов» (г. Екатеринбург, Россия), НАО «КарИУ» (г. Темиртау, Республика Казахстан) и др.

#### 1.4.1 Роль борного ангидрида как компонента шлаковых систем

Среднее содержание бора в земной коре составляет 4 г/т. В настоящее время известно >160 минералов бора, список их пополняется (открываются новые минералы). Мировые запасы бора в рудах (твердом сырье) составляют ~1 млрд т (в пересчете на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [62]. Однако промышленное значение имеют 10–15 минералов, в основном, это борсиликаты кальция и бораты щелочных и щелочноземельных металлов [62], таблица 1.4 [63].

Наиболее ценные минералы имеют вулканическое происхождение, залегают в засушливой местности, содержат до 40–50 % оксида бора и зачастую не требуют обогащения. 90 % добычи приходится на четыре из них: колеманит, кернит, буру и улексит.

По U. S. Geological Survey 2022 данным за Г. (https://dzen.ru/a/ZSMGw4C\_Zjp\_R2Q9), лидером по добыче борсодержащих руд является Турция (1,7 млн т очищенных боратов, ~70 % извлекаемых минералов составляет колеманит). Далее следуют: Китай (300 тыс. т в пересчете на оксид бора), Чили (300 тыс. т улексита), Перу (250 тыс. т боратов), Боливия (200 тыс. т улексита), Аргентина (130 тыс. т руды) и Россия (80 тыс. т датолита). Республика Казахстан также обладает значительными запасами борсодержащих руд.

Средние содержания оксида бора в главной массе руд стран дальнего зарубежья достаточно высокие – до 25–40 %. В России и странах СНГ бор-

ные руды имеют более низкое качество – содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них колеблется, в среднем, от 3 до 12–15 % [63].

Таблица 1.4 – Основные минералы бора, встречающиеся в его промышленных месторождениях

Группа	Минерал	Формула	Содержание
			В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , % масс.
Натровые	борная кислота	H3BO3	56,4
бораты	(сассолин)	Na2B4O7 10H2O	36,5
	бура (тинкал)	Na2B4O7 5H2O	47,8
	тинкаконит	Na2B4O7 4H2O	51,0
	кернит		
Натрово-	улексит	NaCaB5O9.8H2O	43,0
кальциевые	проберит	NaCaB5O9.5H2O	49,6
бораты			
Кальциевые	ИНЬОИТ	Ca2B6O11.13H2O	37,6
бораты	колеманит	Ca2B6O11.5H2O	50,8
	пандермит	Ca4B10O19.7H2O	49,8
Кальциево-	курчатовит	Ca6Mg5MnB12O30	40,7
(калиево)-	сахаит	Ca12Mg4(CO3)4(BO3)7Cl(OH)2 H2O	18,5
магниевые	калиборит	KMg2[B3O3(OH)5]2B5O6(OH)4 2H2O	57,0
бораты	гидроборацит	CaMgB6O11.6H2O	50,6
Магниевые	борацит	Mg3B7O13C	62,2
бораты	ашарит	Mg2B2O5 .H2O	41,4
	(ссайбелиит)		
	котоит	Mg3(BO3)2	35,5
	суанит	Mg2B2O5	46,3
	преображенскит	Mg8[B5O7(OH)4]2.H2O	51,2
	людвигит	(Mg,Fe)2Fe(BO3)O2	12–17
Боросиликаты	датолит	Ca2B2(SiO4)2(OH)8	21,8
	данбурит	CaB2(SiO4)3	28,3
Боралюмо-	аксинит	Ca2(Mg,Fe)Al2BSiO4O15(OH)	5-8
силикаты	турмалин	(Na,Ca)(MgAl)6[B3Al3Si6(O,OH)3O]	7–12

Разведанные месторождения бора в Турции составляют 73 % мировых запасов бора. Месторождения боратовых руд в Турции: Эскишехир-Кырка, Кютахья-Эмет, Балыкесир-Бандырма и Бигадич. Наиболее распространенными минералами бора в турецких рудах с точки зрения запасов являются тинкал и колеманит. В Турции запасы тинкала расположены в Эскишехире-Кырка, запасы колеманита – в Кютахье-Эмете, Балыкесире-Бигадиче и Бурсе-Кестелеке. Кроме того, запасы улексита находятся в Балыкесир-Бигадич, а улексит время от времени добывается в качестве побочного продукта в Бур-

се-Кестелеке. Колеманитовые руды с содержанием ~30 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, добываемые в Турции, подвергают промывке и сортировке с получением концентрата с содержанием уже 43–45 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [64–66].

В соответствии с Законом Турции № 2840, задачу по производству, эксплуатации и маркетингу бора и продуктов из бора в Турции выполняет компания «Eti Maden» («Эти Маден»). На предприятиях 4 производственных дирекций под руководством данной компании производятся в основном пентагидрат буры, декагидрат буры, борная кислота, этидот-67, оксид бора, борат цинка, кальцин тинкал, безводная бура, молотый колеманит и молотый улексит. Продукты поставляются на внутренний и международный рынки. Общая производственная мощность «Eti Maden» по производству очищенного бора в 2017 г., например, составило ~2,7 млн т. Дочерняя компания «AB Etiproducts OY» (Финляндия), основанная в 1982 г., распространяет продукцию «Eti Maden» в Скандинавии, Восточной Европе (Эстонии, Латвии, Литве), России, Центральной Азии и Африке.

В Химико-металлургическом институте имени Ж. Абишева был проведен XRD анализ борсодержащих минералов турецкого происхождения, предоставленные «AB Etiproducts OY», на дифрактометре ДРОН-2.0 (Россия), рисунок 1.14. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных ICPDS.

Результаты химического анализа борсодержащих минералов турецкого происхождения представлены в таблице 1.5 [67].

Как показали исследования, проведенные в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева, руды Турции – богатые по содержанию оксида бора, что выгодно отличает их от других известных минеральных источников бора.



Рисунок 1.14 – Рентгенограммы борсодержащих материалов [67]

T	аблица	1.5	5 —	Xı	имический	состав	борсоде	ржащих	мате	риалов	[67]	]
								1 '			<u>.</u>	_

Материал	Содержание, % масс.							$t_{\text{H.Kp., }}$ °C
Marephan	$B_2O_3$	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ппп*	
Тинкал (бура)	43,82	5,4	5,85	3,63	-	14,3	24,5	863
Колеманит	38,78	27,9	3,6	5,63	0,69	-	23,37	1004
Улексит	35,98	18,9	4,95	4,95	0,23	5,52	33,62	940

\*ппп – потери при прокаливании;

\*\*t<sub>н.кр.,</sub> – температура начала кристаллизации.

Крупнейшее скопление боратовых руд в Республике Казахстан – Индерское месторождение, расположенное в Индерском районе Атырауской области [68]. Отрабатываются рудные тела, расположенные ниже уровня грунтовых вод, на глубине 8–18 м. Руда данного месторождения содержит улексит, ашарит, гидроборацит, а также небольшое количество пандермита, колеманита, индерита, иньоита, курнаковита, индерборита. Примесями являются гипс, глина и небольшие количества карбонатов Содержание оксида бора в руде данного месторождения существенно ниже, чем в турецких рудах. Освоение казахстанского месторождения в 1960-х гг начиналось с селективной добычи руд с содержанием  $B_2O_3$  15–17 %. В настоящее время руда содержит 8–13 % оксида бора. Низкая востребованность такого продукта негативно сказалась на его себестоимости.

Россия не располагает богатыми по бору месторождениями. Бор в рудах российских месторождений представлен в форме борсиликатных минералов и железо-магниевых боратов с содержанием B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 21,8 % (в датолите) до 5-7 % (в людвигите, суаните, аксините, курчатовите и др.). Эти минералы трудно вскрываются, а ввиду низкого их содержания в сырье требуется глубокое обогащение руды перед химической переработкой. Предложены обогащения, комбинированные схемы включающие нейтронноабсорбционную сепарацию, гравитационные методы и флотацию [69]. Промышленной переработке в России подвергаются лишь датолитовые руды Дальнегорского месторождения в Приморском крае [62]. При их переработке с последующим сернокислотным выщелачиванием датолитового концентрата образуется отход производства борной кислоты – борогипс, который автор диссертации [70] предложил обогащать методом флотации с применением реагента-собирателя – олеилсаркозината натрия.

Борные руды других месторождений России (Таёжное, Солонго, Титовское в Бурятии и Якутии) не отрабатываются главным образом из-за низкого качества руды и борных минералов и технологической недоизученности. Перспектива освоения этих месторождений, имеющих крупные запасы, весьма отдаленна и неясна [71].

 $B_2O_3$  – диэлектрическое бесцветное кристаллическое вещество, легко переходящее в стеклообразное состояние. Имеет низкую температуру плавления (450–470 °C); поверхностное натяжение составляет 95 МН/м (против 310, 307, 314 и 690 МН/м, соответственно, для CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает способностью стекловаться, содержащие его силикатные расплавы имеют малую вязкость. Также он способен, как указывают авторы в [53], предотвращать силикатный распад высокоосновных агломератов, окатышей, шлаков; при переходе в оптимальных количествах в металл (например, в сталь) придавать ему высокие эксплуатационные характеристики. А применение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в доменной плавке обусловлено необходимостью повышения десульфурирующей способности шлаков за счет снижения их вязкости.

Большинство борсодержащих фаз являются легкоплавкими. Так, с гематитом борный ангидрид образует два низкотемпературных конгрузнтно плавящихся соединения: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1125 °C) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1280 °C). В бинарной системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеются также две низкотемпературные эвтектики, плавящиеся, соответственно, при температурах 975 и 1165 °C. Из образующихся в системе CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фаз бораты кальция также являются самыми низкотемпературными. Это, во-первых, указывает на возможность ведения процесса при более низкой температуре с целью экономии топлива. Во-вторых, раннее образование «длинной» по своим вязкостным характеристикам жидкой фазы будет способствовать ассимиляции тугоплавких составляющих шихты с получением однородной, хорошо противостоящей термическим нагрузкам связки. Таким образом, добавка в шихту В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> изменяет направление фазообразования в их связке в сторону появления более устойчивых и прочных фаз, а также ускоряет формирование конечной структуры окатышей за счет более интенсивной ассимиляции составляющих шихты легкоплавким и хорошо подвижным боратовым расплавом [53].

Авторами [72] показано положительное влияние добавки борного ангидрида на снижение вязкости шлаков системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для снижения температуры плавления и вязкости шлаков при производстве стали активно используют добавку фтористого кальция (плавикового шпата); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и CaF<sub>2</sub>, обладает высокой разжижающей способностью, но в отличие от плавикового шпата не загрязняет атмосферу цеха вредными фторсодержащими газообразными выбросами.

#### 1.4.2 Получение железорудных окатышей

В технологии окускования железорудного сырья и выплавке передельного чугуна широкое распространение получили магнийсодержащие добавки. Применение же борсодержащих добавок для этих целей обусловлено предположением того, что они обеспечат снижение температуры плавления железорудного концентрата, что приведет к упрочнению окатышей (брикетов, агломерата). В случае же добавки в шихту агломерации оксида бора содержание  $C_2S$  снижается (ввиду уменьшения в целом содержания CaO за счет взаимодействия оксидов кальция и бора между собой). При этом за счет новых образующихся боратов количество стекла возрастает,  $C_2S$  стабилизируется борным ангидридом в  $\beta$ -форме, и поэтому агломерат выдерживает длительное хранение без заметных признаков разрушения [53].

Авторами [73] было проведено изучение технологических аспектов производства борсодержащих окатышей и разработана технология введения бора в качканарское ванадийсодержащее сырье с целью исключения из доменной шихты агломерата, не содержащего ванадий. Авторами даны рекомендации по оптимизации шлакового режима, сокращению потерь металла со шлаком и проведению опытных плавок окатышей с оптимальными добавками боратовой руды и бентонита в доменных печах.

В работе [53] авторы установили, что присутствие B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0,20–0,35 % в окускованной железосодержащей шихте увеличивает прочность окатышей при восстановлении, оцениваемую по выходу фракции клас-

са > 10 мм. Если данный показатель для обычных окатышей составляет 14–20 %, то для борсодержащих – 39,5–91,4 %. Проведенные в промышленных условиях испытания агломерата с добавкой 0,44 %  $B_2O_3$  показали, что его истираемость не изменялась, а содержание мелочи (0–5 мм) по сравнению с базовым агломератом уменьшилось в 1,5 раза (с 8,3 до 5,5 %).

Как указывали авторы в работе [74], при обжиге железорудных окатышей для доменной плавки на машинах конвейерного типа их нижние слои имеют малую прочность из-за недостатка тепла. Поэтому авторы предложили снизить температуру обжига, при которой завершаются процессы формирования итоговой структуры окатышей, путем ввода легкоплавких борсодержащих флюсов. В ходе проведенных экспериментов было показано, что окатыши с содержанием 0,12-0,25 %  $B_2O_3$  имеют одинаковую прочность по всей высоте слоя [74]. Согласно результатам промышленных испытаний на Соколовско-Сарбайском горно-обогатительном комбинате (ССГОК) (в настоящее время это АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (г. Рудный Костанайской обл. Республики Казахстан), входящее в состав Eurasian Resources Group), с наработкой 500 тыс. т борсодержащих окатышей прочность окатышей на сжатие увеличилась, расход известняка был снижен на 12 %, а бентонита – в 2 раза.

При загрузке в доменные печи ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (г. Магнитогорск Челябинской обл.) произведенных на ССГОК окатышей позволила без технологических осложнений поднять основность конечного шлака с 1,10 до 1,16, в связи с чем коэффициент распределения серы возрос с 48 до 74. Благодаря этому произошло снижение ее содержания в чугуне до 0,005 %. Высокая прочность окатышей как на сжатие, так и при восстановлении, а также хорошая жидкоподвижность шлака, содержащего в среднем 0,25 % борного ангидрида, позволили форсировать работу печи. Интенсивность плавки по руде возросла на 17,4 %, удельный расход кокса снизился на 14 кг/т чугуна, средняя концентрация бора в чугуне составила 0,007 % [75].

#### 1.4.3 Аглодоменное производство

Производимый в настоящее время агломерат для доменной плавки, содержащий железосодержащие сырьевые материалы, с высокой основностью обладает низкой прочностью [76]. По мнению большинства исследователей, причиной низкой прочности офлюсованных агломератов является наличие в их структуре двухкальциевого силиката  $2CaO \cdot SiO_2$  (C<sub>2</sub>S), который изменяет свой объем на 10–12 % (при полиморфном превращении), что при охлаждении и приводит к разрушению агломерата.

Согласно изобретению авторов [77], при введении  $B_2O_3$  в шихту агломерации железорудного сырья образуются низкотемпературные соединения, что позволяет вести процесс спекания с низким расходом топлива. Авторы указывают, что при увеличении содержания  $B_2O_3$  в получаемом агломерате свыше 0,1 % при одновременном уменьшении содержания в нем MgO, начиная с 3,0 %, можно получить повышение прочности агломерата на 3–5 % и увеличение восстановимости на 5–7 % (это происходит за счет улучшения условий кристаллизации расплавов при спекании [77]).

Для увеличения прочностных свойств агломерата на Лебяжинской аглофабрике (г. Нижний Тагил Свердловской обл.) были проведены промышленные испытания по изучению воздействия легкоплавкой добавки боратовой руды в железорудную шихту с целью стабилизации полиморфного превращения C<sub>2</sub>S. В результате содержание мелочи (фракции 0–5 мм) в опытной партии массой 10 тыс. т снизилось в 1,5 раза, а экономия коксика составила 5,1 % [62].

Применение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в доменной плавке также обусловлено необходимостью повышения десульфурирующей способности шлаков за счет снижения их вязкости. Его применение способствует снижению содержания S в чугуне.

Установлено, что по эффекту влияния на тугоплавкость и вязкость шлаков  $B_2O_3$  не уступает CaF<sub>2</sub> и заметно превосходит MgO: в отличие от них при восстановительной плавке бор переходит в металл, легируя его [78]. Автором [79] разработана технология использования борсодержащих добавок при проплавке титаномагнетитов с применением боратовой руды Индерского месторождения. Были проведены лабораторные исследования по агломерации шихты Качканарского ГОКа с добавкой боратового флюса. Установлено, что при введении боратового флюса в шихту повышается прочность агломерата, но на 0,3–0,5 % снижается содержание железа в агломерате. В ходе проведения агломерации определено, что от 10 до 15 % оксида бора улетучивается [80].

Автор [80] также исследовал влияние ввода борсодержащего агломерата в шихту доменной плавки титаномагнетитов на обычной шихте Лебяжинской фабрики, которое показало эффективность такой добавки для совершенствования шлакового режима при плавке сырья с повышенным содержанием титана. При добавке 3–5 % боратового флюса к обычной шихте Лебяжинской аглофабрики ~25 % бора улетучивалось с технологическими газами, в агломерате снизилась массовая доля железа на ~0,4 %, производительность установки не изменилась, прочностные характеристики агломерата незначительно улучшились, расход твердого топлива снизился на 3–4 кг/т агломерата. Промышленные испытания показали эффективность применения борсодержащих добавок в доменной плавке титаномагнетитов.

Автором [79] также проведены лабораторные исследования по вовлечению отходов от производства борсодержащего стекла (с содержанием 10,5 % масс.  $B_2O_3$ ) ПО «Стекловолокно» (г. Полоцк) в агломерационную шихту Качканарского ГОКа. Исследование проводилось при добавках стекла в шихту 0,5 и 1,0 %, что обеспечивает в шлаке требуемое соотношение  $B_2O_3$  и TiO<sub>2</sub>. Показано, что при добавке к титаномагнетитовой агломерационной шихте отходов алюмоборосиликатного волокна в количестве до 1 % повышается эффективность сквозной переработки при одновременном улучшении качества продуктов и снижаются суммарные энергозатраты на 200 кДж/т чугуна.

Авторы в исследовании [53] также указывали, что имеется опыт работы доменных печей уральских заводов с использованием борсодержащих шла-

ков. Так, на доменной печи объемом 1719 м<sup>3</sup> при выплавке ванадиевого чугуна использовался опытный агломерат, содержащий 53,8 % Fe и 0,44 %  $B_2O_3$ . В опытный период содержание  $B_2O_3$  в шлаке составляло 0,08 %, а бора в чугуне – 0,001 %. Распределение бора при доменной плавке составило, %: 10,5 – в металл, 86,1 – в шлак, 3,4 – в пыль. Улучшение условий шлакообразования при работе на борсодержащем сырье позволило повысить коэффициент извлечения ванадия в целевой продукт, а снижение работы адгезии вызвало уменьшение потерь чугуна со шлаком на 30 % (отн.) [53].

#### 1.4.4 Сталеплавильное производство

Как известно, одной из важных задач при производстве стали является ее десульфурация, и для достижения эффективности данного процесса важную роль играют физические свойства шлаков – вязкость и температура плавления. От этих свойств зависят возможные пределы применения шлаков. И, как указывают авторы в своем исследовании [81], борсодержащие флюсы расширяют эти возможности вследствие увеличения интервала гомогенножидкого состояния высокоосновных известково-глиноземистых оксидных систем. Пробы металла и шлака для исследований отобраны из установки ковш-печь АО «АрселорМиттал Темиртау» (г. Темиртау Карагандинской обл., Республика Казахстан), в качестве борсодержащего материала использовали турецкий колеманит с 45 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, который задавали в ковш-печь вместе с известью. Авторами определены температура плавления изученных промышленных шлаков (1370–1430 °C) и их вязкость (при 1550–1600 °C – на уровне 0,06–0,13 Па·с). Т.е. по физическим свойствам они оптимальны для ковшевой обработки стали. Также получена достаточно высокая степень десульфурации стали (до 75 %), что говорит о перспективности использования на установке ковш-печь высокоосновных борсодержащих шлаков (при одновременном соблюдении разработанных рекомендаций по формированию заданного состава флюса, окисленности металла и шлака) [81].

Авторы инновационного патента [82] предложили смесь для обработки стали в ковше, где в качестве флюсующего материала (вместо плавикового шпата) рекомендовали использовать колеманит с содержанием  $30-45 \ \% B_2O_3$ и не более 0,2 % S и магнезиальный флюс (дополнительно) при следующем соотношении компонентов, % масс.: колеманит – 4–10, алюминий – 5–20, магнезиальный флюс – 6–30, известь – остальное. MgO и CaO, содержащиеся в магнезиальном флюсе, обеспечивают формирование в ковше высокоосновных рафинировочных шлаков в области насыщения MgO (с содержанием 2–5 % масс. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обладающих низким агрессивным воздействием на переклазоуглеродистую футеровку ковшей. Кроме этого, распределение бора между шлаком и металлом обеспечивает улучшение качества стали за счет микролегирования ее бором (в количестве 0,002–0,005 % масс.).

Автор диссертационного исследования [83] при выплавке стали на стадии аргонокислородного рафинирования в качестве флюса для повышения жидкоподвижности и снижения вязкости шлака [84] рекомендует применять боратовую руду (вместо плавикового шпата). Замена плавикового шпата присадками оксида бора в процессе формирования шлаков производства нержавеющей стали обеспечивает не только сохранение высокой жидкоподвижности шлаков на протяжении всего восстановительного периода плавки, но и снижение экологической нагрузки на окружающую среду в связи с устранением выбросов фтора в атмосферу, как и указано в [84].

Авторы [85] разработали состав экологически чистых бесфтористых ковшевых шлаков (обладающих низкой вязкостью и обеспечивающих глубокую десульфурацию металла с одновременным прямым микролегированием стали бором и низким агрессивным воздействием на огнеупоры) и предложили технологические приемы их формирования на установке ковш-печь. Рекомендованный состав: основность 3,0–4,0 с содержанием, %: 1–4 В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 8 MgO. Внедрение разработанной технологии формирования данных ковшевых шлаков обеспечило производство экономно легированных низкоуглеродистых конструкционных борсодержащих сталей с низким содержанием серы, в том числе для производства труб большого диаметра с высокими прочностными свойствами [85].

#### 1.4.5 Ферросплавное производство

В ферросплавном производстве борсодержащие материалы используются как для улучшения шлакового режима плавки, так и для получения специальных видов борсодержащих ферросплавов. Добавка этих ферросплавов при раскислении стали обеспечивает также ее микролегирование бором, что существенно улучшает качество готового продукта. В России и за рубежом для этих целей применяется, в основном, ферробор с 6–24 % бора [86].

В своем диссертационном исследовании [87] автор усовершенствовал получения внепечным силикотермическим технологию И алюминосиликотермическим методами комплексных борсодержащих ферросплавов и их провел их апробацию при легировании стали. Автором показано, что 0,37-0,55 % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> эффективно стабилизирует высокоосновные шлаки сталеплавильного и ферросплавного производств, позволяя устойчиво получать товарный кусковый материал. Преимущество данной схемы обусловлено возможностью получения борсодержащего сплава попутно при выплавке ферросилиция. Экспериментально показано, что комплексный силикотермический ферросиликобор, содержащий 0,6-2,0 % масс. бора и 60-80 % масс. кремния, имеет более высокие служебные характеристики, чем традиционный ферробор. Экспериментально автором также показано, что способность получения жидкоподвижного шлака за счет ввода в него В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> может быть успешно использована для формирования высокомагнезиальных шлаков, позволяющих значительно снизить износ магнезитовой футеровки [87].

В статье [88] авторы привели результаты расчетно-теоретического обоснования печной технологии борсодержащего алюмокремниевого ферросплава. Проведенные лабораторные испытания по получению комплексных борсодержащих сплавов в печи Таммана и индукционной печи подтвердили возможность производства данного сплава на практике. Внедрение предлагаемой технологии позволит производить высокоэффективный ферросплав для повышения качества стали и чугуна, способствуя тем самым прекращению импорта дорогостоящего ферробора.

Авторами в работе [89] выполнено полное термодинамическое моделирование способа получения сплава на основе изучения химизма процесса и динамики изменения фазового и элементного составов продуктов плавки в диапазоне температур 227–2727 °C, которое показало, что борсодержащий металл формируется вследствие образования фазы AlB<sub>12</sub>, а процесс необходимо вести при температуре не менее 1800 °C для формирования окончательного состава ферросплава. Превышение ее нежелательно из-за перехода компонентов шихты в газовую фазу. В качестве источника бора предложено применять Индерские боратовые руды Атырауской области и турецкий колеманит. Проведены крупнолабораторные испытания в РТП мощностью 200 кВ<sup>·</sup>А по получению комплексных борсодержащих алюмокремниевых сплавов, востребованных в производстве стали и чугуна.

Автор [90] предложил технологию электротермического получения ферросплавов с использованием боратовых руд. Изучена диаграмма состояния CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При вводе в производственные шлаки чистого борного ангидрида и боратовой руды Индерского месторождения (с содержанием 15,2 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в них появляются легкоплавкие бораты кальция, что изменяет вязкость шлаков и облегчает выпуск продуктов плавки из печи. Автором проведены промышленные испытания технологии производства ферросилиция марок  $\Phi$ C45,  $\Phi$ C50,  $\Phi$ C65 и  $\Phi$ C75 на Аксуском заводе ферросплавов (ныне – филиале АО «Транснациональная компания «Казхром», входящего в состав Евразийской Группы, г. Аксу Павлодарской обл.) [91]. Кроме улучшения выпуска расплава ферросилиция из печи, при отработке технологии выплавки  $\Phi$ 65 на печи мощностью 63 МВ·А (в течение 40 сут) было достигнуто повышение производительности печи на 4,5 %, снижение расхода электроэнергии на 1 %, а также снижение расходных коэффициентов сырьевых материалов (кварцита, железной стружки, топлива) [90]. Авторы [92] представили результаты своих исследований по изучению кинетики взаимодействия карбида кремния с печным шлаком производства ферросилиция. Установлено, что в условиях производства ферросилиция в РТП реакция разрушения карбида кремния кремнеземом протекает в диффузионной области. Показано, что присадка в шлаки производства ферросилиция борного ангидрида способствует ускорению процесса разрушения карбида кремния. При температуре 1700 °C увеличение в шлаке содержания  $B_2O_3$  от 0 до 4 % способствует росту константы скорости с  $5,2\cdot10^{-2}$  до  $10,0\cdot10^{-2}$ , т.е. практически вдвое.

Согласно изобретению [93], при дополнительном вводе  $B_2O_3$  в шихту для производства феррохрома в количестве, обеспечивающем отношение  $B_2O_3$  к магнезиальному модулю MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 0,1–0,3, снижаются содержание Cr в шлаке (на 2,35 %) и расход электроэнергии (на 150 кВт<sup>-</sup>ч), а также увеличивается содержание Cr в сплаве (на 1,6 %).

В другом изобретении [94] авторы предлагают для снижения температур образования жидкой фазы и полного плавления рудно-известковой части шихты при выплавке рафинированного феррохрома с получением шлака, содержащего после остывания застабилизированные высокотемпературные формы C<sub>2</sub>S, добавлять в шихту B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0,25–0,45 % (от массы CaO в шихте). Причем оксид бора необходимо вводить одновременно с загрузкой рудно-известковой части шихты. В патенте же [95] авторы предлагают новый способ подачи B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при выплавке рафинированного феррохрома: вводить в печь в шлаковый расплав за 10–20 мин до выпуска продуктов плавки в количестве 0,2–0,3 % от массы шлакового расплава.

Согласно изобретению [96], можно достигнуть увеличения на 4 % извлечения Mn в сплав (при выплавке силикомарганца) и производительности печи на 3–4 % при использовании в качестве флюса борсодержащего материала в количестве, обеспечивающем содержание бора в шихте 2–3 % от массы марганецсодержащего материала. В статье [97] авторы указывают, что в результате проведенных лабораторных испытаний при использовании боратовых флюсов решился вопрос снижения вязкости высокоосновных шлаков (за счет воздействия на их физико-химические свойства). Повышение основности шлаков ферромарганцевого производства благоприятно влияет на восстановление Mn в металл и снижение содержания кремния в нем. Авторы апробировали разработанную технологию в полупромышленном масштабе с выплавкой высокоуглеродистого ферромарганца флюсовым способом из марганцевой руды месторождения «Богач»: наилучшие показатели были достигнуты при CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,8 и содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке 0,8 %.

В работе [98] авторы описывают проблемы при выплавке силикохрома, возникающие из-за вовлечения в производство высокомагнезиальных тугоплавких хромитовых руд. Шлаки силикохрома высоких марок (с содержанием Si 48-50 %) характеризуются высокими вязкостью и температурой плавления. Необходимость поддержания высокого нагрева способствует повышенному улету кремнезема, магния, что приводит в итоге к забиванию подсводового пространства печи возгонами, спекающимися в трудноразрушаемые настыли, а также к закарбиживанию подины печи. Авторы предлагают использовать борсодержащий флюс (колеманит), снижающий температуру плавления опытных шлаков за счет образования низкотемпературных фаз волластанита CaO SiO<sub>2</sub> (температура плавления 1464 °C) и бората кальция CaO<sup>·</sup>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (температура плавления 1160 °C). По данным лабораторных исследований и термодинамического моделирования оптимальной температурой процесса выплавки борсодержащего силикохрома является температура 1677 °С. Показано, что технология плавки борсодержащего силикохрома реализуема с высокими технико-экономическими показателями.

Автор работы [99] представил результаты использования боратовой руды при выплавке различных ферросплавов: ферросилиция, силикохрома и углеродистого феррохрома. Автор описал вопрос стабилизации от распада высокоосновных шлаков выплавки рафинированных марок феррохрома.

#### 1.5 Проблема наличия бора в MG-Si

Как уже отмечалось выше, применение оксида бора позитивно влияет на шлаковый режим выплавки различных сплавов: способствует разжижению шлаков и лучшему удалению расплавов из металлургических агрегатов. При этом также происходит микролегирование стали. Однако специфика выплавки MG-Si состоит в том, что бор может восстанавливаться из печных шлаков и переходить в кремниевую фазу. Бор является вредной примесью, которая снижает качество готового кремниевого материала, в дальнейшем направляемого на производство солнечных элементов (бор при направленной кристаллизации практически не удаляется из кремния [100]).

Известно, что в процессах рафинирования кремния от бора играют значительную роль оксиды щелочных металлов [101–104], рафинирующий эффект от их использования можно объяснить связыванием продуктов окисления бора. Поскольку оксид бора является кислым и слабоамфотерным оксидом [105], то в присутствии сильных оснований он может вступить с ними в реакцию. За счет этого равновесие реакции окисления бора сместится вправо, обратное восстановление бора из шлака в кремний будет затруднено. Поскольку среди оксидов щелочных металлов наиболее активным является оксид лития, то можно предположить, что при использовании оксида и фторида лития в составе рафинирующих шлаков можно будет достичь наиболее глубокой очистки кремния от бора. Поэтому в данном диссертационном исследовании была поставлена задача изучить влияние оксида лития в шлаках на процесс рафинирования от бора в процессе окислительного рафинирования расплава кремния.

Хотя окислительное рафинирование расплава MG-Si в разливочном ковше – известный и широко применяемый в промышленном производстве MG-Si метод, нами не было найдено информации в литературных источниках о влиянии газодинамического режима продувки расплава на распределение нежелательных примесей между металлургическими фазами. В этой связи

изучение этой стороны вопроса также явилось предметом данного диссертационного исследования.

#### 1.6 Выводы по главе 1

Кремний является востребованным элементом для производства изделий и продукции различного назначения. Для его получения используют сырьевые материалы: высококачественные кварциты и углеродистые восстановители (нефтяной кокс, каменные угли различных месторождений, древесный уголь и др.). Выплавку MG-Si осуществляют в рудовосстановительных электродуговых печах при температуре 1800–2400 °C. После выплавки в промышленных условиях проводится окислительное рафинирование кремниевого расплава (в основном от Ca, Al) с последующим дроблением кускового кремния с получением продукции для реализации потребителям.

Рассмотрены вопросы шлакообразования при выплавке MG-Si. Наличие избыточного неравновесного шлака, накапливающегося в плавильной ванне поверх расплава кремния, является серьезной проблемой, которая нарушает нормальный ход печи и ухудшает технико-экономические показатели процесса. Шлак переходит в готовую продукцию в виде неметаллических включений, что существенно снижает качество целевого продукта. В этой связи необходимо искать пути наиболее быстрого и полного разделения кремния и шлака, а также полного и своевременного удаления тугоплавкого шлака из плавильной ванны, который затрудняет выпуск расплава.

Изучен опыт применения борсодержащих материалов (чистого борного ангидрида, боратовых руд (колеманита), отходов от производства борсодержащего стекла) для решения проблем, связанных с повышенной температурой плавления шлаковых расплавов и их высокой вязкостью, в других направлениях металлургии: подготовке окускованной шихты для доменной плавки, выплавке чугуна, стали, различных ферросплавов. При всем разнообразии направлений применения борсодержащих материалов неизменным остается главное: положительный технологический эффект, основанный на способности борсодержащих флюсов снижать температуру плавления оксидных систем и повышать жидкоподвижность шлаков.

Рассмотрены потенциальные источники боратовых руд, которые могут быть использованы при решении задач, поставленных в диссертационном исследовании: боратовые руды месторождений Турции, а также руда казахстанского месторождения «Индерское». Однако необходимо иметь ввиду, что возможность применения борсодержащих флюсов в металлургии кремния может иметь негативный эффект в связи с переходом бора в кремниевую фазу, что может значительно ухудшить качественные характеристики целевого продукта.

На основе проведенного аналитического обзора с целью стабилизации работы РТП при получении MG-Si за счет применения борсодержащих флюсов с последующей очисткой от бора кремниевого расплава определены следующие задачи исследования:

– теоретическое изучение взаимосвязи динамической вязкости шлаков в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, с параметрами их структуры для определения условий (основности шлака и содержания бора в нем), способствующих уменьшению ошлаковывания подины ванны;

проведение экспериментальных исследований по изучению равновесного распределения бора в системе кремний – шлаковая система (CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) в восстановительных условиях, моделирующих процесс рудотермической плавки;

– разработка компьютерной программы для экспресс-расчета распределения бора между MG-Si и шлаком в восстановительных условиях;

– проведение лабораторных испытаний по комбинированному рафинированию расплава MG-Si (продувкой воздухом и обработкой рафинирующими шлаками CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O, CaO-SiO<sub>2</sub>-LiF) для изучения влияния его параметров на степень удаления бора; определение оптимального содержания компонентов рафиниру ющего шлака и необходимого количества шлака (по отношению к кремние вому расплаву) при применении комбинированного рафинировании кремния;

 описание предполагаемого механизма удаления бора из кремниевого расплава при комбинированной очистке рафинирующим шлаком и продувкой воздухом;

проведение укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке
MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ<sup>·</sup>А с использованием в качестве флюсов борсодержащих материалов и извести;

– расчет ожидаемой годовой эффективности при использовании борсодержащего флюса для устранения ошлаковывания подины РТП кремниевой плавки в условиях проектируемого завода по производству MG-Si TOO «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан);

 оценка экологических рисков при применении борсодержащих флюсов в технологии получения MG-Si.

## ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ МОДЕЛЬНЫХ ШЛАКОВЫХ СИСТЕМ CaO-SiO<sub>2</sub> И CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1 Методика изучения структуры и определения вязкости шлака

Большинство шлаковых систем в металлургии базируется на двух главных оксидах – CaO и SiO<sub>2</sub>, изучению свойств их бинарной системы посвящено множество работ.

На рисунке 2.1 показана фазовая диаграмма двухкомпонентной системы CaO-SiO<sub>2</sub>. Эта система наиболее важна, т.к. традиционным флюсом, применяемым для устранения ошлакования плавильной ванны при выплавке MG-Si, является оксид кальция [29, 32], который способствует повышению основности высококремнеземистых шлаков. На данном рисунке выделена красными вертикальными линиями область наиболее низкоплавких эвтектик данной шлаковой системы, в которых проводились наши исследования.



Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма CaO-SiO<sub>2</sub> [106]

Перспективным модификатором, который значительно влияет на физические свойства шлаков, как указывалось выше, является оксид бора. Поэтому в данной работе совместно со шлаковой системой, основанной на главных компонентах, рассматривается система с добавкой оксида бора – CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Одной из важнейших характеристик шлаковых расплавов является вязкость. Вязкость, как известно, является мерой текучести. Размеры структурных компонентов, присутствующих в расплаве, составляют препятствие для его движения. В составе шлаков укрупнение структурных компонентов часто связано с наличием в шлаке SiO<sub>2</sub>. Поскольку силикаты содержат различные структурные блоки, возникающие за счет полимеризации простейших кремниевых ионов с различными размерами [107], вязкость расплавов силикатов должна быть функцией структуры. Для анализа структуры различных материалов широко используется метод рамановской спектроскопии (RS, от англ. Raman Spectroscopy) [108–110]. В наших исследованиях мы также использовали данный метод для изучения структуры шлаков кремниевой плавки, который является широко распространенным за счет того, что он относится к неразрушающим методам, отличается высокой чувствительностью, информативностью, а также нетребовательностью к подготовке образцов для анализа. Многие исследователи проводили сравнение рамановских спектров для различных силикатных стекол и соответствующих им расплавов [111] и установили, что спектры стекол похожи на спектры расплавов. Таким образом, в определенной степени структуру высокотемпературного расплава можно узнать, анализируя рамановские спектры образцов шлака при комнатной температуре.

Двумя основными параметрами, необходимыми для прогнозирования структуры шлака, являются степень полимеризации, определяемая как отношение несвязанных ионов кислорода к тетраэдрически координированным катионам (NBO/T) и оптическая основность (Л). Считается, что использование A вместо отношения NBO/T предоставляет преимущества при описании структуры силиката [112]. NBO/T рассчитывается по уравнению (2.1):

$$\frac{NBO}{T} = \frac{\Sigma n M_i^{n+}}{T} \quad , \tag{2.1}$$

где  $M_i$  – мольная доля катиона после вычета пропорции, необходимой для балансировки заряда; n – заряд катиона; T – количество тетраэдрически координированных катионов.

Более подробное описание процедуры расчета NBO/Т представлено, например, в [113].

Другой параметр, используемый для оценки корреляции структурных изменений силикатов при добавлении модифицирующих оксидов, – это Л. Большинство химических взаимодействий включают передвижение электронов от одного атома к другому. Эти взаимодействия описывают характеристики кислот и оснований. Расплавленные силикатные системы можно описывать с использованием теории кислот и оснований Льюиса [114]. Льюисово основание определяется как вещество, которое может отдать пару электронов, а льюисова кислота – как вещество, которое может принять пару электронов. Химическая связь между акцептором и донором фокусируется на выявлении степени отдачи электронов. А при этом является параметром силы донора электронов [115]. Исследования, касающиеся свойств льюисовых кислот и оснований, были ограничены водными системами, пока Даффи и Инграм не предложили ее использование для изучения стекол [115]. Результаты их экспериментальных измерений Л оксидов были обработаны с получением уравнения (2.2), которое связывает  $\Lambda$  с электроотрицательностью по Полингу:

$$\Lambda = \frac{x_c}{\gamma} \quad , \tag{2.2}$$

где  $x_c$  – доля катиона;  $\gamma$  – параметр умеренности основности.

Параметр умеренности основности рассчитывается с использованием отношения, показанного в уравнении (2.3):

$$\gamma = 1,36(x - 0,26), \qquad (2.3)$$

где *х* – электроотрицательность по Полингу.

Наиболее важным параметром шлака является еще один фундаментальный показатель, который позволяет лучше понять природу шлака: это функция деконволюции Q<sup>n</sup><sub>exp</sub>, которую можно получить на основе данных спектров Рамана шлаковой системы. Функция Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> является производной от соотношения NBO/T и выражается уравнением (2.4):

$$4Q^0 + 3Q^1 + 2Q^2 + Q^3 = Q_{exp}^n, (2.4)$$

где  $Q^n$  – параметр для описания видов силикатных анионов, которые возможно рассчитать на основании деконволюции экспериментально полученных спектров Рамана; *n* – количество (несвязанных) атомов мостиковых кислородов (0, 1, 2, 3), соединяющих соседние полиэдры в силикатных стеклах, в том числе и в борном ангидриде.

Существует много методов прямого экспериментального определения вязкости шлака: ротационный, вибрационный и др. [13, 72, 83, 116–118]. Недостаток применения этих методов заключается в том, что они определяют вязкость в идеализированных условиях. Плавка в РТП происходит в условиях невозможности определения конкретной температуры в зоне плавления, отсутствия данных о величине окислительно-восстановительного потенциала атмосферы печи и других параметров, которые могут повлиять на реальные значения вязкости.

При рудотермической плавке не имеется возможности регулировать температуру на подине, где происходит формирование конечных металла и шлака. Более того, мы не можем достоверно точно знать, какая температура в зоне плавления печи (очаге) в данный момент (1500, 1600 или 1700 °C). В этом случае о тепловом состоянии подины и параметрах шлака мы можем судить по соотношению высоко- и низкотемпературных структур в составе

закаленного шлака, взятого на выпуске, и определяемых спектральным анализом. Т.е. в наших исследованиях мы идем от обратного: зная структурный состав шлака, мы можем судить о тепловом состоянии очага печи и вязкости шлака на подине. В этой связи первичным для нас является структура шлака, и, опираясь на нее, мы можем оценивать температуру очага и вязкость как два взаимозависимых параметра в сложных нелинейных процессах рудотермической плавки.

В этой связи в нашей работе мы изучали воздействие модификатора шлака по косвенным, но более фундаментальным показателям (NBO/T, Λ,  $Q^{n}_{exp}$ ), которые дают возможность судить о природе шлака как о системе с обобществленными заряженными частицами, структурированными определенным образом.

Определение вязкости изучаемых шлаковых расплавов производили теоретическим путем на основе признанной в научном сообществе модели Урбена [119] и ее модификации [120], а также на основе модели, базирующейся на использовании в расчетах  $\Lambda$ , известной также как модель NPL (от англ. National Physical Laboratory), разработанной Миллсом и Шридхаром [121]. Отличие моделей Урбана заключается в допущении, что оксид бора – амфотерный (классический вариант модели) и кислотный (модифицированный вариант). Выбор теоретического способа определения вязкости шлака связан с тонкой настройкой величины вязкости шлака, которую не обеспечивают экспериментальные способы определения.

# 2.2 Подготовка модельных шлаков и стекол для аналитических исследований

Для исследований было подготовлено 11 вариантов модельных шлаков: 5 вариантов – системы CaO-SiO<sub>2</sub>; 6 вариантов – системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Масса каждого образца составляла ≈ 300 г. Для приготовления модельных шлаков использовали реагенты технической чистоты. Подготовка образцов осуществлялась в НИЛ «Физико-химические исследования металлургических процессов» кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. Исходные материалы загружались в различных пропорциях в графитовый тигель, для минимизации окисления которого в высокотемпературную печь Nabertherm (фирмы «Nabertherm GmbH», Германия, рисунок 2.2) вводился аргон; тигель нагревался для расплавления образцов при температуре от 1700 °С до 1800 °С. После расплавления содержимое тигля охлаждалось. Далее материал истирался до порошкообразного состояния в истирателе дисковом ИД 175М (фирма «Вибротехник», г. Санкт-Петербург, Россия). Порошок истирали до размера частиц < 250 мкм. Образцы хранились в эксикаторе. Материал дисков – чугун со вставками из карбида вольфрама.



Рисунок 2.2 – Печь Nabertherm

На последнем этапе проводили плавку образцов (по 2 г) в платиновых тиглях при температуре 1600 °C также в высокотемпературной печи Nabertherm в течение 1 ч. После этого дно платинового тигля погружалось в холодную воду для формирования стеклянного образца. Далее полученные образцы стекол анализировали методом RS на спектральном анализаторе марки NTEGRA Spectra (фирмы «NT-MDT», г. Зеленоград, Россия)

с микрообъективом.

Для описания свойств полученных стекол пользовались двумя параметрами: NBO/T и Л. В таблице 2.1 представлены химический состав, рассчитанные значения параметров структуры шлаков (NBO/T,  $\Lambda$ ,  $Q^n_{exp}$ ) для двухкомпонентной шлаковой системы CaO-SiO<sub>2</sub>, в таблице 2.2 – для трехкомпонентной шлаковой системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в сравнении с данными исследований автора [83]). Отсутствие расчетных значений NBO/T для системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлено невозможностью определения точного распределения B<sup>3+</sup> и B<sup>4+</sup> в системе.

Таблица 2.1 – Химический состав стекол, значения параметров структуры и динамической вязкости для шлаковой системы CaO-SiO<sub>2</sub>

№ шлака	Содержание в шлаке, % масс.		Основность	NBO/T	Λ	Q <sup>n</sup> exp	Вязкость шлака*, Па <sup>.</sup> с
	SiO <sub>2</sub>	CaO	$(CaO/SIO_2)$				
1	63,57	36,43	0,573	1,21	0,580	1,41	1,585 / 0,891
2	57,92	42,08	0,680	1,46	0,590	1,48	1,000 / 0,708
3	56,38	43,62	0,820	1,75	0,598	1,50	0,631 / 0,603
4	50,14	49,86	0,990	2,13	0,600	1,50	0,589 / 0,550
5	44,9	55,1	1,200	2,57	0,608	1,57	0,398 / 0,380

<sup>\*</sup> – расчетные данные по моделям Урбена: числитель – классический вариант, знаменатель – модифицированный вариант

Таблица 2.2 – Химический состав стекол, значения параметров структуры и динамической вязкости для шлаковой системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nº	Сод шлаг	ержан ке, % м	ие в ласс.	Основность		$O^{n}$	Вязкости	Вязкость шлака, Пас		
шлака	SiO <sub>2</sub>	CaO	$B_2O_3$	(CaO/SiO <sub>2</sub> )	Λ	Q <sup>m</sup> exp	Расчет по Урбену	Эксперимент по Шартдинову		
6	62,92	35,88	1,2	0,570	0,630	1,70	0,257 / 0,257	-		
7	60,12	34,08	5,8	0,567	0,645	1,95	0,282 / 0,200	-		
8	56,98	32,32	10,7	0,567	0,652	2,10	0,200 / 0,195	-		
9	45,32	53,58	1,1	1,182	0,663	2,20	0,224 / 0,170	0,20		
10	42,99	51,61	5,4	1,201	0,677	2,40	0,166 / 0,158	0,12		
11	40,57	49,53	9,9	1,221	0,680	2,45	0,126 / 0,155	-		

## 2.3 Анализ структуры шлаковых расплавов методом рамановской спектроскопии

Измерения проводились в диапазоне от 500 до 1200 см<sup>-1</sup>. Образцы стекла анализировались на угольной подложке в ориентации образцов плоскими гранями к объективу микроскопа.



Рисунок 2.3 – Схема рамановского спектрометра

Сущность метода состоит в том, что при прохождении лазерного луча с длиной волны 315 нм (волновое число ~31000 см<sup>-1</sup>) через изучаемый образец шлака происходит поглощение энергии волны и, соответственно, длина волны увеличивается (волновое число снижается ~ на 2–5 %). Детектор оценивает энергию всех рассеянных частиц, прошедших через изучаемый образец по величине волнового числа. Программа обработки данных прибора производит деконволюцию спектров по процедуре, описанной в литературе [122, 123], т.е. вычитает из исходного волнового числа волновые числа рассеянных частиц, оценивает статистическое распределение этой разницы и рассчитывает долевое содержание каждой составляющей шлаковой системы, идентифицированной пиком на спектрограмме, пропорционально площади пика относительно базовой линии спектрограммы. Формула для нормализации данных описана в [109].

Имеется несколько групп рассеянных частиц с примерно одинаковым значением этой разницы. Средние величины этой разницы для всех групп рассеянных частиц и есть характеристические пики спектрограммы (сдвиги Рамана). Величина сдвига Рамана показывает наличие силикатных анионов и пропорциональна доле структуры силикатных анионов с определенным количеством мостиковых кислородных атомов [108].

На рисунке 2.4 представлены результаты RS модельных шлаков, близких по составу к шлакам, образующимся при выплавке MG-Si при введении борсодержащего флюса.

В соответствии с литературными данными [107, 124] устоялось представление 0 функциях для описания особенностей структуры силикатных анионов –  $Q^n$  (n = 0÷3), где n – число мостиковых атомов Их пики представлены на рисунке 2.4. В кислорода. результате интерпретации спектров Рамана (см. рисунок 2.4) модельных шлаков были выявлены все 4 вида шлаковых структур.



Рисунок 2.4 – Нормализованные спектры Рамана для изучаемых шлаковых систем

На рисунке 2.5 [107, 125] и в таблице 2.3 показаны структуры силикатных анионов для разного количества мостиковых атомов кислорода и соответствующий им рамановский сдвиг. Как видно из рисунка 2.5, чем больше мостиковых атомов кислорода, тем сложнее структура системы, тем большей будет степень ее полимеризации и, следовательно, более вязким будет шлак.



Рисунок 2.5 – Функции описания (Q<sup>n</sup>) и особенности структуры силикатных анионов с разным количеством мостиковых атомов кислорода и соответствующие им сдвиги Рамана

Таблица 2.3 – Сдвиги Рамана для видов Q<sup>n</sup>, NBO/T и соответствующих структурных единиц силиката [107, 124]

Виды Q	NBO/T	Рамановский сдвиг, см-1	Силикатные структурные единицы
$Q^0$	4	850	SiO <sub>4</sub>
Q <sup>1</sup>	3	900	-SiO <sub>3</sub>
$Q^2$	2	от 950 до 1000	=SiO <sub>2</sub>
$Q^3$	1	с 1050 до 1100	≡SiO

Таким образом, программа анализа данных прибора в рамках процесса деконволюции рассчитывает долю силикатных анионов каждого типа Q<sup>n</sup> пропорционально величине пиков на спектрограмме, т.е. рассчитывает долевое содержание каждой шлаковой структуры, идентифицированной пиком на спектрограмме, пропорционально площади пика относительно базовой линии спектрограммы.

Имеются отдельные данные о том, что Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> коррелирует с величиной вязкости [126, 127]. Таким образом, RS позволяет быстро количественно оценить вязкость через эту корреляцию по образцу закаленного шлака,

извлеченного из печи в процессе выпуска. Также результат такого анализа можно расценивать как комплексную оценку состояния печи в текущий момент времени, связанную со структурой шлака.

В результате деконволюции спектров были получены данные о содержании каждой разновидности шлаковой структурной единицы в общем объеме шлаковой фазы. Для всех 11 изученных образцов шлаков эти данные представлены в таблице 2.4. На основе полученных данных о содержании разных видов силикатных анионов по формуле (2.4) рассчитывалась Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> экспериментальных образцов шлаков.

Для оценки адекватности полученных экспериментальных данных нами было проверено наличие корреляции между теоретически рассчитанными величинами (NBO/T,  $\Lambda$ ) и экспериментально установленными значениями  $Q^{n}_{exp}$ . В том случае, если эксперименты и расчеты были проведены правильно, то между указанными параметрами должна быть удовлетворительная корреляционная связь.

Таблица 2.4 – Сводка среднего значения с пределами погрешности определения сдвига Рамана и концентрация структурных единиц в шлаке Q<sup>n</sup> по видам (при температуре 1600 °C)

	Виды Q <sup>n</sup>	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$
C	Сдвиг Рамана, см <sup>-1</sup>	861 ± 1,7	$907 \pm 2,1$	$964 \pm 1,2$	$1048 \pm 2,6$
	№ шлака				
	1	$3,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$39 \pm 0,7$	$57 \pm 0,5$
	2	$4,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$42 \pm 0,9$	$53 \pm 0,5$
Содержание, %	3	$8 \pm 0,5$	$4 \pm 0,2$	$48 \pm 0,9$	$40 \pm 0,5$
	4	$17 \pm 0,3$	$6 \pm 0,2$	$50 \pm 0,9$	$27 \pm 0,5$
	5	$26 \pm 0,4$	$8 \pm 0,2$	$51 \pm 0,9$	$15 \pm 0,5$
	6	$3,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$39 \pm 0,5$	$59 \pm 0,8$
	7	$3,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$36 \pm 0,5$	$60 \pm 0,9$
	8	$3,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$31 \pm 0,5$	$65 \pm 0,9$
	9	$24 \pm 0,4$	$8 \pm 0,2$	$51 \pm 0,9$	$17 \pm 0,4$
	10	$17 \pm 0,3$	$8 \pm 0,2$	$47 \pm 0,9$	$28 \pm 0,5$
	11	$13 \pm 0,3$	$4 \pm 0,2$	$45 \pm 0,9$	$38 \pm 0,5$

На рисунке 2.6 показана взаимосвязь между  $Q^{n}_{exp}$  и NBO/T в двухкомпонентной шлаковой системе CaO-SiO<sub>2</sub> (при температуре 1600 °C). На ри-

сунке 2.7 показана взаимосвязь между  $\Lambda$  и  $Q^n_{exp}$  в системах CaO-SiO<sub>2</sub> и CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рисунок 2.6 — Взаимосвязь между  $Q^n_{\ exp}$  и NBO/T в шлаковой системе CaO-SiO\_2

Коэффициент детерминации ( $\mathbb{R}^2$ ) для зависимости NBO/T от  $\mathbb{Q}^n_{exp}$  составил 0,974, а для зависимости  $\Lambda$  от  $\mathbb{Q}^n_{exp}$  – 0,9876 для двухкомпонентной системы CaO-SiO<sub>2</sub> и 0,9869 для трехкомпонентной системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наличие достаточно хорошего уровня корреляции между основными параметрами, описывающими структурный состав шлака, свидетельствует о том, что эксперименты и расчеты были проведены с достаточным уровнем точности, что позволяет использовать полученные данные для последующего их применения в выявлении теоретических закономерностей, связывающих структуру шлака и его вязкость.

## 2.4 Анализ взаимосвязи параметров структуры шлаковых расплавов и динамической вязкости

Как выше указывалось, оценку вязкости изучаемых шлаковых расплавов при 1600 °С производили расчетным путем на основе модели Урбена [119] и ее модификации [120], а также на основе модели, базирующейся на использовании в расчетах  $\Lambda$  – модели Миллса (согласно Mills, K.C.: in Slag Atlas / K.C. Mills // 2nd ed., ed. V.D. Eisenhuttenleute. – Dusseldorf : Verlag Sthleisen GmbH, 2008. – P. 349–401).



Рисунок 2.7 – Взаимосвязь между  $\Lambda$  и  $Q^{n}_{exp}$  в шлаковых системах CaO-SiO<sub>2</sub> (*a*) и CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*б*)

В классическом варианте модели Урбена принимается, что  $B_2O_3$  относится к амфотерным оксидам [119]. В изученных системах  $B_2O_3$ , вероятно, ведет себя как кислотный оксид, что продемонстрировано увеличением более полимеризованных видов  $Q^3$ . Поэтому была предпринята

попытка коррекции модели вязкости. При этой коррекции в модифицированной модели Урбена B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассматривался как кислотный оксид [120].

На рисунках 2.8, 2.9 представлены зависимости вязкости шлака, рассчитанной по двум вариантам модели Урбена, от  $\Lambda$  и  $Q^{n}_{exp}$ , соответственно, для изучаемых шлаковых систем. Красными линиями на обоих графиках представлены данные о шлаковых системах с добавкой оксида бора, синими линиями – шлаки без добавки оксида бора.



Рисунок 2.7 – Зависимость вязкости шлака от Л изучаемых шлаковых систем, рассчитанной по вариантам модели Урбена: 1 – классическому; 2 – модифицированному

Для классического варианта расчета вязкости (кривые 1): значения R<sup>2</sup> для зависимости вязкости от Л составили 0,9996 (для двухкомпонентной системы) и 0,939 (для трехкомпонентной системы), см. рисунок 2.8.

Аппроксимирующие уравнения представляют собой степенные функции и третьего и четвертого порядка, соответственно. Значения R<sup>2</sup> для зависимости вязкости шлаков от Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> составили 0,9557 (для

двухкомпонентной системы) и 0,9611 (для трехкомпонентной системы), см. рисунок 2.9. Аппроксимирующие уравнения представляют собой степенные функции второго и четвертого порядка, соответственно.



Рисунок 2.9 – Зависимость вязкости шлака от Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> изучаемых шлаковых систем, рассчитанной по вариантам модели Урбена: 1 – классическому; 2 – модифицированному

Как видно из данных рисунка 2.8 (кривая 2, взаимосвязь вязкости от  $\Lambda$  по модифицированному варианту модели Урбена), значения R<sup>2</sup> для зависимости вязкости составили 0,9986 (для двухкомпонентной системы) и 0,9936 (для трехкомпонентной системы). Аппроксимирующие уравнения в данном случае также представляют собой степенные функции третьего и четвертого порядка, соответственно. R<sup>2</sup> для зависимости вязкости от Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> (см. рисунок 2.9, кривая 2) – 0,9902 для двойной системы и 1,0 для тройной системы. Аппроксимирующие уравнения в данном случае также представляют собой степенные функции третьего и четвертого порядка, соответственно. R<sup>2</sup> для зависимости вязкости от Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> (см. рисунок 2.9, кривая 2) – 0,9902 для двойной системы и 1,0 для тройной системы. Аппроксимирующие уравнения в данном случае также представляют собой степенные функции третьего и пятого порядка, соответственно.

Как видно из полученных данных, допущение в модифицированной модели Урбена о том, что B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относится к кислотным оксидам, принципи-
ально не повлияло на корреляцию между  $\Lambda$  и динамической вязкостью шлака, как и на корреляцию между  $Q^{n}_{exp}$  и вязкостью.

В модели, разработанной Миллсом и Сридхаром [121], также известной как модель NPL, представлена идея связать вязкость и структурные модификации шлаков с использованием коррекций  $\Lambda$  для катионов, компенсирующих заряд. Графики зависимости между  $\Lambda$ ,  $Q^n_{exp}$  и вязкостью шлаков, рассчитанных на основе данной модели, показаны на рисунках 2.10 и 2.11.

Значения  $R^2$  для зависимости вязкости от  $\Lambda$  составили 0,5061 (для двухкомпонентной шлаковой системы) и 0,912 (для системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Значения  $R^2$  для зависимости вязкости от  $Q^n_{exp}$  составили только 0,4254 для системы CaO-SiO<sub>2</sub> и 0,9544 для системы CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Несмотря на то, что в обоих случаях аппроксимирующие уравнения – степенные функции высокого порядка, уровень корреляции очень низкий в области двухкомпонентной шлаковой системы.



Рисунок 2.10 – Зависимость вязкости шлака, рассчитанной по модели Миллса, от Л изучаемых шлаковых систем



Рисунок 2.11 – Зависимость вязкости шлака, рассчитанной по модели Миллса, от Q<sup>n</sup><sub>ехр</sub> изучаемых шлаковых систем

Из этого следует, что модель Миллса, в отличие от моделей Урбена, в меньшей степени подходит для оценки вязкости шлака по данным RS по составам шлака в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si [128].

### 2.5 Выводы по главе 2

Как видно из результатов проведенных исследований, динамическая вязкость шлака может быть оперативно определена на основе данных RS с применением математических моделей, связывающих вязкость и экспериментальную функцию деконволюции спектра Рамана шлаковых систем. Данная зависимость проявляет свойства фундаментальности, т.к. базируется на функции, наиболее точно описывающей особенности структуры шлака. Полученная зависимость показывает, что вязкость шлака снижается при увеличении числа мостиковых атомов кислорода в структуре силикатного аниона. При этом заметное снижение вязкости шлака наблюдается до величины  $Q^n_{exp}$  равной ~1,55–1,60 или  $\Lambda$  шлака 0,60–0,62.

При добавлении оксида бора к двухкомпонентной системе динамическая вязкость также уменьшается, и с увеличением содержания оксида бора уменьшается, но незначительно. Однако для пирометаллургии кремния увеличение содержания бора в материалах, поступающих в процесс плавки, нежелателен, поэтому, несмотря на то, что при основности шлака равной 1,22 и содержании бора 9,9 % вязкость имеет наименьшее значение (0,126 Пас). С практической точки зрения (применительно для шлаков системы CaO-SiO<sub>2</sub>) использование в качестве разжижающего агента борсодержащего флюса целесообразно при CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63, содержание оксида бора в составе шлака при этом необходимо поддерживать на уровне 1 % (в наших модельных образцах 1,1–1,2 %).

Также следует отметить, что для теоретического расчета вязкости в системах CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более подходят 2 варианта модели, разработанные Урбеном: классический (при допущении, что оксид бора является амфотерным) и модифицированный (при допущении, что оксид бора – кислотный оксид). Модель же, разработанная Миллсом, не подходит для этих целей, т.к. значения параметра корреляции в соответствующих математических моделях для обеих шлаковых систем недостаточно велики.

Также, как видно из полученных результатов, и оксид кальция и оксид модифицирующее бора оказывают действие на структуру кислого высококремнеземистого шлака, что согласуется и с данными авторов [107]. Однако природа модификации различна. При основности  $CaO/SiO_2 = 0,567-$ 0,573 на спектре практически отсутствуют пики  $Q^0$ ,  $Q^1$ , соответствующие простейшим анионам тетраэдрической лвойной силикатным И тетраэдрической структуры, присутствует слабый пик Q<sup>2</sup>, соответствующий кольцевой структуре с двумя мостиковыми атомами кислорода. Наибольший пик на спектрограмме этих шлаков – в области Q<sup>3</sup>, соответствующей наиболее сложной листовой структуре силикатного аниона с тремя мостиковыми атомами кислорода. В отличие от первой группы шлаков, шлаки с бо́льшей Л 0,608–0,68 (при основности CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,18–1,22) характеризуются большой долей простейших тетраэдрических структур  $Q^0$ . Сильно развиты структуры с двумя мостиковыми атомами кислорода  $Q^2$ , и полностью отсутствуют сложные листовые силикатные анионы. Однако такая высокая основность шлака в печи, несмотря на пониженную вязкость, на практике может привести к значительному увеличению как расхода извести, так и к увеличению объема шлака в целом, что является недопустимым.

Поскольку шлаковые системы синтезировались при температуре 1600 °С, необходимо продолжение работ в этом направлении в более широком температурном диапазоне с целью установления соответствующих зависимостей вязкости от  $Q^n_{exp}$  и  $\Lambda$  при различных температурах с целью поиска закономерностей. А также использовать для исследований шлаковые системы химического состава, приближенного к реальному технологическому процессу выплавки кремния.

Таким образом, нами была рекомендована основность шлака кремниевой плавки (CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63) и содержание оксида бора в нем (на уровне 1 %) для улучшения хода выплавки кремния в РТП. Но необходимо проанализировать распределение бора между кремниевым расплавом и шлаком при плавке, а также между расплавом и рафинирующим шлаком при окислительной продукте и выявить условия, при которых переход бора в MG-Si будет минимальный.

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА МЕЖДУ MG-Si И МОДЕЛЬНЫМИ ШЛАКО-СОЛЕВЫМИ СИСТЕМАМИ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В главе 2 нами теоретически были определены оптимальные условия для устранения периодически возникающей при выплавке MG-Si проблемы ошлакования подины плавильной ванны путем применения борсодержащих флюсов. Однако в условиях восстановительной плавки в РТП становится возможным переход бора из шлака в расплав. Это нежелательно, т.к. бор вредной примесью в MG-Si, трудноудаляемой в является процессе кристаллизации. Поэтому направленной для изучения возможности применения борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si в РТП необходимо исследовать распределение бора в широко распространенных в металлургии шлаковых системах CaO-SiO<sub>2</sub> (см. рисунок 2.1), MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Это позволит выбрать тип вспомогательного флюса на основе оксида кальция, магния и алюминия. Наиболее эффективным вариантом для нашего случая будет тот, который в восстановительных условиях обеспечит наибольшее удержание бора в шлаковой фазе, т.е. при котором будет обеспечен L<sub>в</sub> между металлургическими фазами.

### 3.1 Изучение распределения бора в восстановительных условиях в системах кремний-шлак

При проведении исследований была использована методика, описанная в [129]. Были приготовлены модельные шлаки из оксидов с чистотой не менее 99 %. Каждая проба изготавливалась при сплавлении смеси оксидов в графитовом тигле путем индукционного нагрева (под атмосферой аргона) в печи марки IT-KTV-80/115/1650. Переплав шлака осуществлялся два раза для обеспечения однородности состава; по окончании расплавления осуществлялась закалка содержимого тигля в водоохлаждаемой медной изложнице. Далее образцы шлаков истирались в дисковой мельнице до порошкообразного состояния (до крупности частиц 0,25 мм). Химический состав основных шлаков определялся методом XRF на спектрометре марки ARL PERFORM'X 1500W компании «Thermo Scientific» (США); сумма оксидов в соответствующих 4-х видах изучаемых шлаков (CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) составляла как минимум 99,8 % от общей массы шлака. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило  $\approx 0,1$  %, суммарное содержание других примесей – 0,1 %.

В отличие от работ авторов [129] в качестве целевого объекта в наших исследованиях был использован не модельный сплав кремния с бором, а MG-Si, отобранный на выпуске из рудотермической печи TOO «Tau-Ken Temir» (г. Караганда, Казахстан). Пробы отбирали в течение месяца дважды в неделю для максимальной представительности. Вес каждой пробы составлял 500 г. Для обеспечения максимального усреднения по химическому составу все 8 образцов MG-Si перемешивали И подвергали двухкратной усреднительной плавке в индукционной печи. Полученную пробу MG-Si после дробления сокращали квартованием до массы 300 г. Химический состав после усреднения представлен в таблице 3.1. Количество бора – 100– 120 мг/кг. Содержание бора в образцах шлака и кремния анализировалось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, от англ. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) на спектрометре Shimadzu ICPMS-2030 (Япония).

Моделирование (воспроизведение) восстановительных условий при изучении процесса распределения бора между кремнием и шлаком проводилось в графитовых тиглях стандартного размера (с внешним диаметром 40 мм, высотой 54 мм и толщиной стенок 4 мм). В тигель помещали кремний (в количестве 15 г) и модельный шлак (также в количестве 15 г). Таким образом моделировали условия обильного шлакования плавильной ванны в восстановительных условиях.

Nº	Определяемые компоненты, % масс.										
	Fe	Al	Ca	Ti	Р	В	Si				
1	0,23	0,36	0,12	0,033	0,0017	0,008	99,22				
2	0,30	1,09	0,32	0,042	0,0027	0,001	98,22				
3	0,29	1,38	0,52	0,042	0,0028	0,010	97,73				
4	0,27	1,50	0,54	0,042	0,0030	0,001	97,62				
5	0,25	0,96	0,34	0,038	0,0021	0,026	98,38				
6	0,30	0,98	0,35	0,041	0,0023	0,039	98,30				
7	0,30	0,98	0,34	0,041	0,0023	0,002	98,30				
8	0,20	0,93	0,32	0,033	0,0020	0,003	98,48				
Среднее	0,26	1,02	0,35	0,039	0,0023	0,011	98,28				

Таблица 3.1 – Химический состав исходного MG-Si, использованного для исследования распределения бора в восстановительных условиях

Проведение эксперимента в графитовом тигле моделировало слабо восстановительную атмосферу подины печи, в которой отсутствует твердый углерод-восстановитель, поступающий в печь с шихтой, но присутствует газовая полость под электродом, а восстановительный потенциал обусловлен наличием углерода угольного электрода (в прилегающем пространстве), а также отдельных частиц не прореагировавшего кокса и карбида кремния, которые достигли подины. В эксперименте стенки и дно графитового тигля являются такими источниками углерода, которые обеспечивают частичное восстановление кремния из кремнезема шлака.

Авторы [129] указывали в своей работе на возможность твердофазного восстановления кремнезема из шлака за счет углерода стенок графитового тигля по реакции (1.1). Однако указанные авторы не в полной мере подтвердили этот факт данными по изменению веса кремния и шлака до и после выдержки системы кремний-шлак. Поэтому необходимо уточнение в данном вопросе.

В опытах использовали экспериментальную установку, включающую тигель, помещенный в малоинерционную трубчатую печь марки МПТ-1200 (Россия), установленную в лаборатории КарИУ, аналогичную печи, используемой другими исследователями [129, 130], рисунок 3.1.

Эксперимент проводили по аналогичной методике с целью обеспечения возможности проведения дальнейшего сравнительного анализа результатов нашего исследования с данными других авторов.



Нагрев производился с комнатной температуры до 1873 К (1600 °С) ≈ за 10–12 мин в атмосфере аргона (с чистотой 99,99 %). Перед началом нагрева печь вакуумировали до давления ниже 260 Па и трижды продували аргоном. Во время эксперимента поддерживали поток газа на уровне ~ 4,5 л/ч. Печь отключали после выдержки и охлаждали до температуры плавления кремния до тех пор, пока температура снижалась на 100-150 °C ниже точки плавления.

Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки для исследования распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях

Температуру контролировали двумя термопарами: одна находилась под тиглем и подключалась к регистратору температуры, другая – над тиглем, к терморегулятору.

Графитовый тигель сначала полностью удаляли шлифовкой. Далее, шлак и кремний вручную разделяли между собой. Шлак и MG-Si, извлеченные из тигля, измельчали и истирали по отдельности до получения однородных порошков. Результаты эксперимента обрабатывались с помощью разработанной автором (совместно с учеными из ИРНИТУ и КарИУ) компьютерной программы «Программа для расчета распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях» (Приложение Б, [131]).

Все продукты плавки взвешивались, на основании чего производили расчет коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком ( $L_B$ ), а также степени восстановления оксида кремния из шлака ( $R_{SiO2}$ ). Коэффициент распределения бора рассчитывали по формуле (3.1):

$$\mathcal{L}_{\mathcal{B}} = \frac{\mathcal{C}_{(B)}}{\mathcal{C}_{[B]}},\tag{3.1}$$

где C<sub>(B)</sub> – содержание бора в шлаке, % масс.; C<sub>[B]</sub> – содержание бора в кремнии, % масс.

Степень восстановления оксида кремния из шлака рассчитывали по формуле (3.2):

$$R_{SiO2} = \frac{O_{\text{ras }SiO2} \cdot 100 \%}{O_{\text{шлак исх. }SiO2}},$$
(3.2)

где O<sub>газ SiO2</sub> – количество кислорода, газифицированного из оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке, за время выдержки, г; О<sub>шлак исх. SiO2</sub> – количество кислорода в составе оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке в исходном состоянии.

Газифицированный кислород при восстановлении оксида кремния слагается из двух компонентов. Кислород, газифицированный при реакции восстановления кремния из оксида кремния до элементарного состояния (O<sub>газ</sub>)1, и кислород, газифицированный при реакции восстановления кремния из оксида кремния до монооксида кремния (O<sub>газ</sub>)2. Первый компонент рассчитывается по формуле (3.3):

$$(O_{\rm ra3})1 = \frac{(G_{Si\,\rm Hay} - G_{Si\,\rm KOH}) \cdot 32}{28},\tag{3.3}$$

где *G*<sub>Si нач</sub>, *G*<sub>Si кон</sub> – масса кремния в начале и в конце выдержки, г; 32, 28 – вес кислорода и кремния в составе молекулярного веса SiO<sub>2</sub>, г/моль. Второй компонент рассчитывали по формуле (3.4):

$$(O_{\rm ra3})2 = \frac{Si^{SiO.16}}{28}$$
 , (3.4)

 где Si<sup>SiO</sup> – количество кремния в составе монооксида кремния, образовавшегося в результате восстановления оксида кремния из модельного шлака в ходе выдержки, г; 16, 28 – вес кислорода и кремния в составе молекулярного веса монооксида кремния, г/моль.
 В свою очередь Si<sup>SiO</sup> рассчитывали по формуле (3.5):

$$Si^{SiO} = \sum Si^{\text{BOCCT}} - (G^{Si}_{\text{Hay}} - G^{Si}_{\text{KOH}}), \qquad (3.5)$$

где ∑*Si*<sup>восст.</sup> – суммарное количество кремния, восстановленного в ходе выдержки до элементарного состояния и монооксида из модельного шлака, г.

Здесь для расчета  $\sum Si^{восст.}$  использовали формулу (3.6):

$$\sum Si^{\text{BOCCT}} = \frac{\Delta SiO_2 \cdot 28}{60},\tag{3.6}$$

где ∠SiO<sub>2</sub> – изменение веса оксида кремния в модельном шлаке в процессе выдержки, г; 60, 28 – молекулярный вес оксида кремния и кремния в составе оксида кремния, г/моль.

Расчет изменения веса оксида кремния в модельном шлаке в процессе выдержки осуществляли по формуле (3.7):

$$\Delta SiO_2 = \frac{SiO_2^{\text{Hay.}} \cdot G_{\text{III.}}^{\text{Hay.}} - SiO_2^{\text{KOH.}} \cdot G_{\text{III.}}^{\text{KOH.}}}{100} , \qquad (3.7)$$

где  $SiO_2^{Hay.}$ ,  $SiO_2^{KOH.}$  – начальное и конечное содержание оксида кремния в модельном шлаке, % масс.;  $G^{Hay.}_{III.}$ ,  $G^{KOH.}_{III.}$  – начальный и конечный вес модельного шлака, % масс.

Количество кислорода в составе оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке в исходном состоянии, рассчитывали по формуле (3.8):

$$O_{\text{шлак исх.}SiO2} = \frac{SiO_2^{\text{Ha4.}} G_{\text{шл.}}^{\text{Ha4.}} 32}{60.100} \quad . \tag{3.8}$$

Для всех экспериментов рассчитывалась балансовая разница между приходом бора с исходными материалами (кремний и модельный шлак до выдержки) и расходом бора с продуктами выдержки. Для расчетов содержание основных оксидов в модельных шлаках приводилось к 100 %. Во всех случаях невязка баланса по бору составляла не >  $\pm 5$  %. Из этого можно заключить, что эксперименты проведены с достаточной степенью достоверности. Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 3.2–3.4. Таблица 3.2 – Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаком системы CaO-SiO<sub>2</sub> и сопутствующего восстановления кремния из оксида кремния

Время выдерж-	Соде мод шл	Содержание в модельном шлаке, %		ержание ике после ржки, %	Содержа мг	l, L <sub>B</sub>	
ки, ч	SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO	в шлаке	в Si	
0	62,7	37,3	62,7	37,3	2,8	120,8	3 0,023
0,6	63,5	36,5	59,7	40,3	22,8	101,5	5 0,225
3	62	38	56,1	43,9	79,8	43,7	1,826
6	60,1	39,9	52,9	47,1	96,8	37,1	2,609
9	57,2	42,8	45,8	54,2	101,8	36,4	2,797
6	62,8	37,2	56,7	43,3	98,9	36,7	2,695
Масса, г		Балансовая разница веса бора		Основность шлака		R <sub>SiO2</sub> ,	Восстановлено
кремния	шлака	МΓ	%	до выдержки	после выдержки	%	SiO <sub>2</sub> , г
15	15	0	0,00	0,59	0,59	0,00	0
15,1	14,9	0,01837	0,99	0,57	0,68	4,49	0,6297
15,4	14,4	-0,0319	-1,72	0,61	0,78	11,05	1,2216
15,3	14	0,06883	3,71	0,66	0,89	11,97	1,6090
15,2	12,9	0,0125	0,67	0,75	1,18	16,48	2,6718
15,3	13,8	0,07233	3,90	0,59	0,76	11,90	1,5954

Таблица 3.3 – Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаком системы MgO-SiO<sub>2</sub> и сопутствующего восстановления оксида кремния

Время выдерж-	Содержание в модельном шлаке, % масс.		Содеј в шлан выдержк	ржание ке после и, % масс.	Содержа мг	L <sub>B</sub>	
ки, ч	SiO <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	MgO	в шлаке	в Si	
0	66,8	33,2	62,7	37,3	70,2	100,5	0,699
1	65,1	34,9	59,7	40,3	73,1	93,2	0,784
2	64,2	35,8	56,1	43,9	78,3	91,8	0,853
3	64,1	35,9	52,9	47,1	82,2	89,2	0,922

6	6	1,9	38,1	1	45,8		54,2		121,3		65,1	1,863
9	6	0,9	39,1		56,7		43,3		130,1		50,7	2,566
6	6	0,5	39,5	5	56	,5	43,5	5	111,8	3	62,8	1,780
6	6	1,1	38,9	)	58,	,8	41,2	2	121,7		55,8	2,181
12	6	2,7	37,3	3	59,	,2	40,8	3	152,1	l	55,7	2,731
Mao	сса, г	р	Балансовая разница веса бора		совая веса бора		ора Основность шлака			Rsica %	Восста-	
крем- ния	шлака	L	МΓ		%		до цержки	после выдержки			K3102, 70	SiO <sub>2</sub> , г
15	15		0	C	0,00		0,50	(	0,59		3,07	0,615
15,1	14,9	-	0,064	-2	-2,50		0,54	(	),68		5,41	0,8697
15,4	14,4	-(	0,0193	-(	-0,75		0,56	(	),78		12,02	1,5516
15,3	14,1	-(	0,0367	-]	1,43	(	0,56	0,89			13,97	2,1561
15,2	14,2	0	,15148	5	5,92	(	),62 1		1,18		16,02	2,7814
15,3	11,3	-(	0,3147	-1	2,29	(	0,64	0,76			16,82	2,7279
15,2	12,1	-(	0,2532	-9	-9,89		),65	0,77			13,31	2,2385
15,1	11,9	_(	0,2697	-1	0,53	(	0,64	(	0,70		11,89	2,1678
15,4	9,2	_(	0,3034	-1	1,85	(	),59	0,69			24,03	3,9586

Таблица 3.4 – Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаком трехкомпонентной системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и сопутствующего восстановления кремния из оксида кремния

Содержание в модель- ном шлаке, % масс.			Содержание в шлаке после выдержки, % масс.				Содерж	ание бора, п/кг	LB
SiO <sub>2</sub>	CaO	$Al_2O_3$	SiO	2 Ca	CaO A		в шлаке	в Si	
38,7	49,6	11,7	35	50	,5	14,5	70,2	31,2	2,250
24,9	51,7	23,4	22	52	,3	25,7	58,8	42,9	1,371
38,7	49,6	11,7	35	50	,5	14,5	70,2	31,2	2,250
24,9	51,7	23,4	22	52	,3	25,7	58,8	42,9	1,371
9,3	50,4	40,3	8,2	8,2 52,		39,1	49,9	53	0,942
56,4	36,1	7,5	48,1	39	,7	12,2	70,8	31,1	2,277
37,4	35,5	27,1	27	39	,1	33,9	53,8	45,7	1,177
Масса, г Баразни		Ба разни	лансовая ца веса бора			Основное	сть шлака	Rsion %	Восстанов-
кремни	я шлак	а м	Г	%	вы	до ілержки	после вылержки	13102, 70	лено SiO <sub>2</sub> , г
15,1	15	0	)	0,00		0,98	1,02	4,78	0,555
15,1	14,9	-0,00	021	-0,01		1,07	1,10	3,94	0,457
15,1	14,4	-0,00	)526	-0,35		1,02	1,11	1,84	0,2142
15,8	14,5	-0,00	614	-0,40		0,56	0,66	25,23	1,4291
15,9	14,8	-0,00	)125	-0,08		0,55	0,64	28,67	1,614

На основании данных, полученных в первой серии экспериментов, получена зависимость  $L_B$  от времени выдержки, а также зависимость степени от времени выдержки восстановления кремния из шлака, которое протекает параллельно с распределением бора между металлургическими фазами (MG-Si и шлаковой двухкомпонентной системой CaO-SiO<sub>2</sub>), представленных на рисунках 3.2, 3.3.



Рисунок 3.2 – Зависимость L<sub>в</sub> между кремнием и шлаком системы CaO-SiO<sub>2</sub> от времени выдержки в восстановительных условиях



Рисунок 3.3 – Зависимость степени восстановления кремния из шлака системы CaO-SiO<sub>2</sub> от продолжительности выдержки

Как видно из результатов, представленных в таблице 3.2 и на рисунках 3.2, 3.3, при слабо развивающемся процессе восстановления кремния из кремнезема шлака в элементный кремний и в газовую фазу в виде SiO с интенсивностью ~1,5 % газифицируемого кислорода в час происходит переход бора из кремния в относительно чистый по содержанию бора шлак. При этом под газифицируемым кислородом мы понимаем кислород, образующийся в результате термической диссоциации кремнезема на составные элементы.

Равновесное состояние достигается при  $L_B = 2,797$  в течение 9 ч. Значения  $L_B$ , определенные при продолжительности свыше 9 ч (12, 14 ч), практически не изменялись. При этом фактор основности шлака меняется в течение выдержки в силу уменьшения содержания оксида кремния (из-за восстановления кремния до элементарного состояния и, в большей мере, до монооксида кремния). Поэтому очень сложно оценивать влияние фактора основности на распределение бора, т.к. основность меняется во времени таким образом, что сложно контролировать эти изменения. В этой связи мы можем говорить только о диапазоне основности, в котором происходит распределение бора между кремнием и шлаком. Важно понимать, что в плавильной ванне печи время контакта кремния со шлаком ограничено временем накопления продуктов плавки между выпусками из печи. В нормальном режиме работы РТП это составляет 1,0–1,5 ч.

На основании данных, полученных во второй серии экспериментов, определено значение  $L_B$  между кремнием и шлаком (= 2,731 в течение 12 ч) при равновесии, а также получена кривая зависимости восстановления кремния из шлака в процессе распределения бора между MG-Si и шлаком системы MgO-SiO<sub>2</sub>; представлены на рисунках 3.4, 3.5. Однако столь длительная выдержка с практической точки зрения нецелесообразна, можно принять значение  $L_B = 2,566$  за оптимальное (при 9 ч).



Рисунок 3.4 – Зависимость L<sub>в</sub> между кремнием и шлаком системы MgO-SiO<sub>2</sub> от продолжительности выдержки в восстановительных условиях



Рисунок 3.5 – Зависимость степени восстановления кремния из шлака системы MgO-SiO<sub>2</sub> от времени выдержки

При сопоставлении результатов первой и второй серии экспериментов можно сделать вывод, что нет принципиальных отличий в закономерностях процессов восстановления кремния и распределения бора между MG-Si и шлаковыми системами CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, за исключением того, что в системе MgO-SiO<sub>2</sub> достижение равновесия выражено не так явно. Из этого можно сделать вывод, что применение для разжижения шлаков более дорогостоящих магнезиальных доломитов нерационально. Лучше использовать более дешевый и распространенный известняк, т.к. при равном разжижении он обеспечивает такое же распределение бора, что и более дорогостоящий доломит. Известняк, как и доломит, лучше использовать в обожженной форме. Равновесие в случае со шлаковой системой MgO-SiO<sub>2</sub>

достигается при выдержке в течение 12 ч (были также проведены эксперименты свыше 12 ч), однако следует отметить, что практически значимые результаты, при которых может наблюдаться почти двухкратное преобладание содержания бора в шлаке, достигается уже при 6 ч выдержки.

Нами был проведен один эксперимент по изучению распределения бора между кремнием и шлаком трехкомпонентной системы CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Результат этого опыта полностью отвечает тенденции, выявленной для двухкомпонентных шлаковых систем. В этой связи было решено ограничиться результатами данного опыта при изучении вопроса в трехкомпонентной системе. Это хорошо согласуется с проведенной ранее работой Дж. Кляйна [132], который исследовал (с помощью RS) структуру системы CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> с добавлением оксида бора. Он обнаружил, что структурные изменения такие же, как и в системе CaO-SiO<sub>2</sub> [107], при добавлении оксида бора. Это также согласуется с выводом о том, что L<sub>B</sub> не изменяется при замене кальция на магний. Второй вывод заключается в том, что L<sub>B</sub> почти не изменяется с изменением основности в тройной системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. L<sub>B</sub> в наших исследованиях составил 2,569 при выдержке в течение 9 ч.

На завершающем этапе исследований было изучено распределение бора между кремнием и шлаком трехкомпонентной системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. В данном случае мы не стали изучать влияние времени выдержки на показатели процесса, приняв за основу то, что равновесие между кремнием и шлаком достигается  $\approx$  за 6–9 ч, т.е. во всех экспериментах было принято время выдержки равное 8 ч (в среднем) с L<sub>B</sub> = 2,277. Изменяли содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке, т.к. этот оксид является амфотерным и, по нашему мнению, может повлиять как на распределение бора, так и на восстановление кремния из кремнезема шлака. На основании полученных данных построены зависимости, представленные на рисунках 3.6, 3.7.



Рисунок 3.6 – Зависимость L<sub>в</sub> между кремнием и шлаком системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> от содержания оксида алюминия в шлаке в восстановительных условиях



Рисунок 3.7 – Зависимость степени восстановления кремния из шлака от основности шлака системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Как видно из полученных зависимостей, имеется достаточно хорошая корреляция между содержанием  $Al_2O_3$  в шлаке системы  $CaO-Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> и  $L_B$  между кремнием и шлаком. Также следует отметить, что данный компонент шлака негативно влияет на удаление бора из кремния в шлак. В этой связи

необходимо контролировать химический состав сырьевых материалов и минимизировать содержание оксида алюминия в борсодержащих флюсах с целью снижения перехода бора в кремний в процессе рудотермической плавки. Какой-либо корреляции между содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке и степенью восстановления кремния из оксида кремния (компонента шлака) нет. Однако существует хорошая корреляция между основностью и степенью восстановления. Величина достоверности аппроксимации велика – 0,9844. Этого достаточно, чтобы принимать данный факт во внимание при определении расхода и химического состава флюсов для выхода плавильной ванны из ситуации ошлакования. Нужно стремиться к тому, чтобы не повышать основность при шлакоудалении во избежание низкого є<sub>si</sub> [133].

Сопоставляя полученные результаты с данными, представленными М. Тангстэд в [129], можно отметить, что в нашей работе было доказано, что изученное распределение бора можно использовать не только для модельных сплавов кремния с бором, но и для реального продукта восстановительного процесса, образующегося на подине рудотермической печи и включающего в свой состав, кроме кремния и бора, примесные элементы (алюминий, кальций, титан и фосфор), а также, возможно, и другие не учтенные при анализе компоненты. Кроме того, подтверждено, что указанное распределение бора может быть распространенно на восстановительные условия выдержки кремния и шлаковой фазы, в то время как в работе [129] не были приведены доказательства факта проведения эксперимента в восстановительных условиях путем анализа зависимостей степени восстановления кремния от продолжительности выдержки. Анализ, проведенный в нашей работе, подтвердил, что процесс распределения бора между кремнием и шлаком в сторону поглощения бора шлаком протекает параллельно с процессом восстановления кремния (из кремнезема шлака), и процесс восстановления кремния не препятствует переходу бора в шлак. Также нужно отметить, что на основании полученных данных авторы [129] не сделали значимых выводов для практики кремниевого производства. Так, поскольку содержание оксидов кальция и магния в равной степени влияют на  $L_B$ , то снижение вязкости шлака при ошлаковании подины печи рационально вести с использованием более дешевого и доступного известняка (обожженного), а не оксида магния. Также при изучении влиянии  $Al_2O_3$  в составе шлака на переход бора в кремний был сделан вывод о необходимости контроля содержания бора в кремнии путем усиления контроля за поступлением данного примесного оксида в процесс восстановительной плавки кремния.

Если сопоставлять результаты, полученные в нашей работе, с аналогичными работами других авторов, то следует отметить следующее. Так, Л.А.В. Тейшейра и К. Морита [101] исследовали шлак с массовым отношением CaO/SiO<sub>2</sub>, равным 1,21 со временем выдержки 1 ч. Они определили значение  $L_B$  между кремнием и шлаком равным 1,69, что немного ниже, чем в наших исследованиях. Величина  $L_B$  также значительно ниже значения, найденного в их работе для той же композиции шлака и со временем выдержки 18 ч, что указывает на то, что равновесие не было достигнуто при продолжительности выдержки 1 ч. Однако столь длительная выдержка нерациональна с практической точки зрения.

Дж.Ф. Вайт с соавторами [103] выдерживал шлаки CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> с кремнием в атмосфере угарного газа при нормальном давлении. Эти эксперименты являются наиболее близким аналогом наших опытов, т.к. моделируют распределение бора в восстановительных условиях. В экспериментах Вайта время выдержки составляло 48 ч при 1873 К (1600 °С). Результаты, полученные в наших экспериментах, относительно близки к результатам исследований данных авторов (для аналогичных условий выдержки в восстановительной среде). Однако следует отметить, что результаты, полученные Дж.Ф. Вайтом, еще более отдалены в плане практической значимости, получены большей т.к. при еше продолжительности выдержки (48 ч), чем в исследованиях Л.А.В. Тейшейра и К. Морита. Такая длительная продолжительность не может быть принята к применению в промышленных условиях. В нашем случае тех же результатов удалось достичь за 6 ч, что не было зафиксировано в работе Дж.Ф. Вайта.

Отмечено также, что в исследованиях Дж.Ф. Вайта получены немного более высокие значения  $L_B$ , чем в нашей работе, для шлаков с более высоким содержанием SiO<sub>2</sub>. Содержание MgO в исследованных шлаках Вайта варьировалось от 1,0 до 14,3 %. Однако данная серия экспериментов была проведена в окислительных условиях, и высокое содержание кремнезема в шлаке способствовало окислению бора. Поэтому эти данные не могут быть использованы для восстановительных условий в рудотермической печи. Кроме того, повышенное содержание кремнезема может негативно сказаться на технологические свойства шлака: шлак будет слишком вязким, что будет затруднять выпуск кремниевого расплава из РТП.

В своей работе К. Сузуки, Т. Сугияма, К. Такано, Н. Сано [102] также изучали распределение бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях. Такие условия были обеспечены за счет выдержки системы кремний-шлак в атмосфере СО при температуре 1723 К (1450 °С). Следует отметить, что авторами для своих экспериментов была выбрана температура выдержки, не отвечающая температуре в условиях подины РТП. Авторами использовались различные добавки, такие как фторид кальция, оксид бария, оксид магния. Однако применение различных добавок к основной массе флюса при этой температуре и в восстановительных условиях смогло обеспечить значение  $L_B$  в основной массе на уровне 1,2–1,7, в отдельных случаях достигая 1,9, т.е. несколько ниже, чем было получено в наших экспериментах. Возможно, что это связано с низкой температурой выдержки, которая была принята в экспериментах исследователей группы К. Сузуки. При низкой температуре скорость массообменных процессов была низкой, что не дало возможности увеличить коэффициент распределения бора.

## 3.2 Экспериментальные работы по рафинированию кремниевого расплава от бора

Как указывалось выше, окислительное рафинирование кремниевого расплава в промышленности производится в разливочных/рафинировочных ковшах (см. рисунок 1.4).

Одной из наиболее сложных проблем в производстве кремния высокой чистоты, используемого в производстве солнечных элементов, является удаление из MG-Si примеси бора. Имеются сведения, что удаление бора из кремния возможно частично за счет окислительной продувки в разливочном ковше совместно с удалением таких примесей как алюминий и кальций [134].

В своих исследованиях [135, 136] авторы для очистки расплава от бора предлагают продувку расплава водородсодержащими газами.

Имеется достаточно большое количество опубликованных работ по очистке кремниевого расплава от примесей, в том числе и от бора, обработкой расплава различными шлаками [137–145].

Известны способы глубокого удаления бора из MG-Si в плазмохимическом реакторе [146–149]. Согласно данному методу удаление бора связано с более высокой температурой обработки расплава и переводом окисленной формы бора в большей степени не в шлак, а в газовую фазу. Недостатком данного метода является высокий расход электроэнергии. При этом удаление бора не в полной мере соответствует требованиям по конечному содержанию бора в кремнии, используемом для производства солнечных батарей. Так, если авторами было достигнуто снижение содержания бора до 0,5–0,8 ppm, то по требованиям стандарта Республики Казахстан СТ РК 2662-2015 [150] содержание бора должно быть < 0,3 ppm (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Предельное содержание примесей в различных сортах кремния

Сорт кремния	Содержание кремния – марка / содержание примесей	Примеси переходных металлов
Кремний металлургического назначения MG-Si	98,5–99,0 %	> 10000 ppm(w)

Кремний улучшенного качества (высокочистый) UMG-Si*	99,90 % – 3 N / [B] < 5,0 ppm(w), [P] < 10,0 ppm(w)	1000 ppm(w)				
Кремний для производства сол- нечных батарей SOG-Si**	99,9999 % - 6–7 N / [B] < 0,30 ppm(w), [P] < 0,70 ppm(w)	1,0 ppm(w)				
Электронный кремний EG-Si***	99,9999999 % – 9N 99,9999999999 ~ 11N / [B] < 1,0 ppb(w), [P] < 5,0 ppb(w)	1,0 ppb(w)				
Примечание: ppm(w) – одна часть на миллион по массе ppb(w) – одна часть на миллиард по массе						

\*UMG-Si – от англ. Upgraded metallurgical grade Silicon \*\*SOG-Si – от англ. Solar grade Silicon \*\*\*EG-Si – от англ. Electronic grade Silicon

Проблема недостаточного удаления бора усиливается тем, что в качестве исходного кремния, подвергаемого очистке, авторы [148] использовали материал с низким исходным содержанием бора – 2 ppm(w). Как признают сами авторы, такое содержание бора не свойственно MG-Si, получаемому в рудотермических печах.

Кроме перечисленных методов рафинирования, существуют и другие способы очистки кремни от бора, но все они не показывают требуемой эффективности в отношении удаления бора или чрезмерно сложны в техническом исполнении. Поскольку современные требования к содержанию бора постоянно ужесточаются, необходимо искать варианты решения этой проблемы.

В литературных источниках имеются сведения о том, что введение в состав рафинирующих шлаков оксидов и фторидов натрия и кальция улучшает показатели рафинирования [29, 32]. Известно, что рафинирующий эффект от применения оксидов щелочных металлов объясняется связыванием продуктов окисления бора.

Так, авторы [151] приводят схематическое изображение с использованием двухкомпонентной шлаковой системы CaO-SiO<sub>2</sub> с переводом бора в оксид по реакции:

$$4/3 [B] + SiO_2 = [Si] + 2/3 (B_2O_3)$$
(3.9)

Удаление примеси бора из MG-Si только с использованием SiO<sub>2</sub> с термодинамической точки зрения было бы невозможным. Однако температуру реакции можно было бы снизить, уменьшив активность продукта (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Поскольку реагенты (SiO<sub>2</sub>) и продукты (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) являются кислотными оксидами, добавление основного оксида (CaO) приведет к изменению термодинамики уравнения (3.9). Кроме того, CaO реагировало бы с B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образуя CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре рафинирования (1550–1570 °C) кремниевого расплава, как приведено в уравнении (3.10):

$$CaO + B_2O_3 = CaB_2O_4$$
 (3.10)

Следовательно, механизм удаления бора с использованием бинарного шлака CaO-SiO<sub>2</sub> можно объяснить совместным действием окислителя (SiO<sub>2</sub>) и основного оксида (CaO), что можно описать следующей реакцией, которая протекает при температуре процесса рафинирования [151]:

$$2(CaO) + 4[B] + 2SiO_2 = 2(CaB_2O_4) + 3Si_{x}$$
(3.11)

Поскольку среди оксидов щелочных металлов наиболее активным является оксид лития, то при его использовании в составе рафинирующего шлака достигается наиболее глубокая очистка кремния от бора. Авторы [151] указывают на то, что при добавлении Li<sub>2</sub>O основность шлака повышается, что усиливает способность поглощения борных оксидов шлаком, как показано в уравнении (3.12):

$$2Li_2O + B_2O_3 = Li_4B_2O_5 \tag{3.12}$$

LiF положительно влияет на снижение температуры плавления и вязкости, и он может реагировать с SiO<sub>2</sub>, образуя Li<sub>2</sub>O, как описано в реакции (3.13). Как и в случае с CaF<sub>2</sub> [101], введенный F<sup>-</sup> из LiF также может разрушать кремнеземную сеть и превращать мостиковой кислород в свободный кислород для образования Li<sub>2</sub>O, тем самым повышая основность:

$$4\mathrm{LiF} + \mathrm{SiO}_2 = 2\mathrm{Li}_2\mathrm{O} + \mathrm{SiF}_4 \tag{3.13}$$

Имеются и другие термодинамические обоснования целесообразности использования оксидов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов при рафинировании MG-Si [151, 152].

Поэтому в нашей работе была поставлена задача установить оптимальное содержание данных компонентов в шлаке и определить необходимое количество шлака (по отношению к кремнию) при применении комбинированного рафинировании кремния для очистки от бора.

Несмотря на то, что окислительное рафинирование расплава кремния в разливочном/рафинировочном ковше – известный метод, нами в литературных источниках не было найдено информации о влиянии газодинамического режима продувки на распределение вредных примесей между металлургическими фазами. В этой связи изучение этой стороны вопроса также явилось предметом нашего диссертационного исследования.

3.2.1. Эксперименты по изучению влияния газогидродинамического режима продувки воздухом кремниевого расплава на показатели очистки от бора

Обработка шлаками не всегда дает возможность получить удовлетворительные значения конечного содержания бора в очищенном продукте. Это связано с длительностью продувки или с использованием дорогостоящих реагентов. Увеличение длительности продувки может привести к росту угара кремния и увеличению содержания бора в кремнии в результате уменьшения массы кремниевой фазы на фоне замедления процесса окисления бора в силу достижения термодинамических пределов реакций, сопровождающих процесс рафинирования.

### Описание экспериментальной установки

Исходя из чертежа ковша (рисунок 3.8) и его вида сверху, средняя площадь поперечного сечения составляет 1,4 м<sup>2</sup> [153]. В днище ковша установлена одна продувочная пробка третьего поколения [29] с щелевыми отверстиями для подачи воздуха или кислородно-воздушной смеси.

Всего в пробке 16 отверстий. Размеры отверстий в поперечном сечении 0,35×10 мм (рисунок 3.9). Таким образом, площадь сечения отверстий составит 5,6·10<sup>-5</sup> м<sup>2</sup>. Средний расход воздуха для продувки – 29 м<sup>3</sup>/ч при комбинированной продувке совместно со шлаковой обработкой от начальной температуры 1600 °C [29]. Отсюда скорость воздуха на среднее сечение ковша составляет 0,0057 м/с, а скорость в сечении щелевых отверстий – 143,8 м/с. Отношение высоты к диаметру расплава кремния в разливочном ковше с учетом 80 % заполнения ковша составляет 0,94. При подготовке к экспериментам мы подбирали такой расход воздуха, размеры тигля с расплавленными кремнием и шлаком и размеры капилляра для продувки, чтобы обеспечить величины основных показателей продувки, близкими к величине аналогичных показателей в промышленных условиях. Также предусматривалась возможность варьирования данных показателей.

На рисунке 3.10 представлена экспериментальная установка, смонтированная в КарИУ по аналогии с установкой, используемой авторами работы [151], на которой нами моделировался (воспроизводился) процесс комбинированного рафинирования: окислительной продувки расплава Si в присутствии рафинирующего шлака.

В цилиндрический графитовый тигель с внутренним диаметром 45 мм, высотой 150 мм и толщиной стенок 5 мм загружали модельный шлак и кремний с определенным содержанием бора. Тигель помещали в трубу из кварцевого стекла. Трубу в обеих сторон закрывали пористой пробкой из теплоизолирующего материала и герметизирующими силиконовыми пробками; закрепляли вертикально на фиксирующей стойке.



Рисунок 3.8 – Чертеж разливочного ковша, применяемого для рафинирования расплава кремния методом донной продувки



Рисунок 3.9 – Чертеж продувочной пробки для рафинирования расплава кремния в ковше



Рисунок 3.10 – Экспериментальная установка для моделирования процесса окислительной продувки расплава кремния в присутствии рафинирующего шлака

Графитовый тигель перемещался в индуктор высокочастотной индукционной печи марки IT-KTV-80/115/1650. В пробке, вставленной в верхней части трубы, через отверстия вставляли калиброванный вольфрамовый капилляр с внутренним диаметром 0,3 мм. Температура графитового тигля измерялась с использованием инфракрасного радиационного термометра марки Raynger MT (компании «Raytek», Германия). Температура во всех экспериментах поддерживалась на уровне 1873 К (1600 °C). Сжатый воздух через капилляр подавался в расплав кремния и шлака, объемный расход варьировали от 10 до 20 мл/с при  $P_{n36} = 0,01-0,03$  МПа. Измерение расхода производили с помощью поплавкового расходомера марки LZM-10G (компании «Yuyao Kingtai Instrument Co. Ltd», Китай), давления воздуха – калиброванного манометра. На линиях подачи воздуха и отвода отходящих газов установлены осушители для удаления из воздуха паров воды. Для исследования были приготовлены модельные шлаки из оксидов с чистотой не менее 99 %. Каждый шлак изготавливали путем плавления смеси оксидов в графитовом тигле индукционным нагревом под атмосферой аргона в печи марки IT-KTV-80/115/1650. Переплав шлака также осуществляли два раза, чтобы обеспечить однородный состав; по окончании эксперимента продукты также были закалены в водоохлаждаемой медной изложнице. Шлаки измельчали до крупности частиц 0,25 мм. Химический состав всех шлаков определяли методом XRF; суммарное содержание CaO и SiO<sub>2</sub> (при соотношении 1:1) составляло как минимум 99,8 %. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 0,1 %.

Сплавы кремния с бором готовили однократным плавлением один раз посредством индукционного нагрева в графитовом тигле под атмосферой аргона и закаливали также, как и шлаки. Затем легированный бором кремний дробили и истирали до фракции размером от 0,125 до 2,0 мм. Для экспериментов также готовили сплав, содержащий ~22 ррт бора. Содержание бора в образцах шлака и кремния анализировали методом ICP-MS.

После удаления материала тигля шлак и кремний вручную разделяли между собой. Образцы полученных шлака и кремния дробили по отдельности в дисковой мельнице до получения однородных порошков. Кремний и шлак готовили также, как в опытах по моделированию процесса восстановительной плавки. Все продукты плавки взвешивали, после чего рассчитывали L<sub>B</sub> между кремнием и шлаком (методика расчета L<sub>B</sub> – аналогичная, которая использовалась нами при изучении равновесия в восстановительных условиях).

Кроме того, рассчитывали угар Si (как отношение массы окисленного в результате продувки Si к массе исходного кремния) и улет бора (как отношение бора, перешедшего в газовую фазу, к массе бора, поступившего на продувку с исходными материалами – кремнием и рафинирующим шлаком). Сжимаемостью воздуха при определении расчетной скорости истечения пренебрегали.

В *первой серии экспериментов* изучалось влияние продолжительности продувки расплава кремния (с рафинирующим шлаком состава CaO и SiO<sub>2</sub> при соотношении 1:1 без добавления соединений щелочных металлов) на улет бора и угар Si. Исходное количество кремния – 70 г, рафинирующего шлака – 7 г (т.е. кратность шлака – 0,1), содержание бора в Si и шлаке – 22 и 2 ppm, соответственно. Как видно из графического изображения результатов первой серии экспериментов (рисунки 3.11, 3.12), удаление бора из кремния замедляется после 30–35 мин продувки на уровне остаточного содержания бора в кремнии 7–8 ppm. Расход воздуха составлял 10 мл/с, что соответствовало промышленному значению скорости в продувочном узле на уровне 140– 150 м/с и в сечении плавильного тигля (разливочного ковша) на уровне 0,006 м/с. Результаты этой серии экспериментов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты первой серии экспериментов по моделированию комбинированной окислительной продувки воздухом в сочетании с обработкой рафинирующим шлаком состава CaO и SiO<sub>2</sub>

Покороточи	Время, мин								
Показатели	5	10	15	20	25	30			
Вес кремния, г	68	66	65	65	64	63			
Вес шлака, г	11	16	18	18	20	22			
Кратность шлака	0,17	0,24	0,27	0,27	0,31	0,35			
Содержание бора в шлаке, ррт	5	8	12	24	22	23			
Содержание бора в кремнии, ррт	20	17	15	12	10	10			
L <sub>B</sub>	0,3	0,5	0,8	2,0	2,2	2,3			
Угар кремния, %	2,9	5,7	7,1	7,1	8,6	10,0			
Улет бора, %	8,9	19,8	23,6	22,4	30,7	26,9			
Показатели	Время, мин								
Показатели	35	40	45	50	55	60			
Вес кремния, г	62	62	61	60	60	59			
Вес шлака, г	24	24	26	28	28	31			
Кратность шлака	0,39	0,39	0,43	0,47	0,47	0,52			
Содержание бора в шлаке, ррт	23	22	23	22	21	19			
Содержание бора в кремнии, ррт	9	9	8	8	8	7			
L <sub>B</sub>	2,6	2,4	2,9	2,8	2,6	2,7			
Угар кремния, %	11,4	11,4	12,9	14,3	14,3	15,7			
Улет бора, %	28,4	29,9	29,7	28,9	30,7	36,0			



Рисунок 3.11 – Изменения параметров процесса (первая серия экспериментов) при комбинированной очистке (без добавления соединений лития), скорость продувки 140–150 м/с





102

 $L_B$ , соответственно, достигает значения ~2,5 также после 30–40 мин продувки. При этом угар кремния монотонно увеличивается при скорости роста угара порядка 0,22 % в мин. Следует отметить, что в окислительных условиях значительное количество бора переходит в газовую фазу, несмотря на то, что мы не использовали в данной серии опытов в составе рафинирующих шлаков фторсодержащие компоненты. Также важным является существенное увеличение кратности шлака: от 0,1 в начале продувки до 0,5 в конце, что может стать значительной проблемой при использовании данных результатов в промышленных условиях.

При сравнении полученных результатов первой серии опытов с аналогичными исследованиями другими авторами, можно отметить следующее. Авторы, которые также работали в этом направлении, получили меньшие значения  $L_B$ . Так, Х. Фудживара с сотрудниками получил значение  $L_B$  равное 1,1 при использовании трехкомпонентного шлака CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для рафинирования кремниевого расплава от бора [104]. М. Джонстон и М. Барати, которые использовали при рафинировании (при 1500 °C) шлак четырехкомпонентной системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, получили максимальное значение  $L_B$  равным 1,8 при массе шлака в 5,5 раза больше, чем масса кремниевого расплава [154].

При подготовке *второй серии экспериментов* мы предположили, что процесс удаления бора находится в диффузионной области, и скорости воздушного потока недостаточно для того, чтобы достичь термодинамически равновесного  $L_B$  в рамках приемлемой в условиях производства продолжительности продувки. В этой связи *вторая, третья и четвертая серии экспериментов* проведены при более высоких скоростях воздуха, продуваемого через расплав. Результаты второй серии экспериментов представлены на рисунках 3.13, 3.14.

После обработки данных четырех серий экспериментов были получены графики зависимости основных параметров процесса продувки кремниевого

расплава воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы (рисунки 3.16, 3.17).



Рисунок 3.13 – Изменения параметров процесса (вторая серия экспериментов) при комбинированной очистке (без добавления соединений лития), скорость продувки 210–215 м/с









Рисунок 3.16 – Зависимость скорости удаления бора и угара кремния при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (без добавления соединений лития)



Рисунок 3.17 – Зависимость L<sub>в</sub> и остаточного содержания бора в кремнии при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (без добавления соединений лития)

Обработка экспериментальных данных проводилась в следующей последовательности. На основании зависимости содержания бора в кремнии от продолжительности продувки определяли усредненное значение скорости удаления бора. По полученным значениям данной скорости была построена зависимость скорости удаления бора от скорости в сопловом сечении при продувке. На графиках зависимости содержания бора в кремнии от продолжительности продувки определяли момент, после которого не фиксировалось дальнейшего существенного снижения содержания бора в кремнии. Т.е. принимали, что содержание бора в кремнии в этот момент – это минимально достижимое содержание бора в кремнии в данных условиях продувки. Остаточное содержание бора составляло 4–5 ррт при скорости 215 м/с (см. рисунок 3.13) и 2–3 ррт при 285 м/с (см. рисунок 3.17).

Как видно из рисунка 3.16, процесс удаления бора находится большей частью в диффузионной области, т.к. скорость процесса удаления бора зависит от скорости воздушного потока [155]. Некоторое замедление увеличения скорости реакции удаления бора наблюдается при скорости воздушного потока более 250 м/с. Из этого можно заключить, что наблюдается появление переходной области течения реакции между диффузионной и кинетической. Окисление кремния находится в кинетическом режиме, т.к. увеличение скорости воздушного потока практически не влияет на скорость окисления кремния. В этой связи следует ожидать, что интенсификация процесса массопереноса между реагирующими фазами улучшит показатели удаления бора. Ускорить процесс массопереноса можно двумя путями.

Во-первых, можно дальше увеличивать поверхность массобмена за счет более интенсивного перемешивания с помощью увеличения скорости газового потока. Однако дальнейшее увеличение скорости воздуха в сопловом сечении затруднительно, т.к. при таких скоростях возникает нарушение неразрывности газового потока. Это скорости близки к критическим. В области критической скорости нарастают кавитационные явления, что может привести к разрушению футеровки ковша. Кроме того, увеличивается гидравлическое сопротивление системы, что требует гораздо более сложных и дорогостоящих технических решений.

106

Во-вторых, можно снизить вязкость и поверхностное натяжение шлаковой фазы. Это обеспечит увеличение значений коэффициентов диффузии соединений бора в шлаке и увеличение уровня эмульгирования системы кремний-шлак, соответственно. Для снижения вязкости шлака мы добавили в модельный шлак (на основе оксидов кальция и кремния) Li<sub>2</sub>O в одном варианте следующей серии экспериментов, и LiF – в другом.

#### Изучение кинетики процесса

Для определения лимитирующей стадии процесса изучаемый объект - довольно сложный как для экспериментального исследования (высокие температуры окислительного рафинирования кремния), так и для интерпретации полученных данных, поскольку кинетические закономерности процесса представляют отдельную область физико-химической гидродинамики (барботаж), диффузионной кинетики с образованием летучих соединений бора (в основном B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Трудность в поиске лимитирующих стадий такого процесса обусловлена также и тем, что барботируемый в расплаве кремния воздух являются не только химическим реагенто (кислород и азот) для химической реакции образования оксидов и нитридов бора, но и одновременно служит носителем импульсов, обеспечивающих перемешивание расплава, доставку реагентов в реакционную зону, выравнивание (усреднение) содержания, в нашем случае бора, в объеме расплава кремния, развитие межфазной поверхности в системе «расплав-газ». Поэтому вполне правомерно наличие многих вопросов, ответы на которые можно получить только по результатам обширного сложного высокотемпературного эксперимента. Что в задачи наших исследований не входило. Однако нами была проведена предварительная оценка кинетики данного процесса.

В работе необходимую скорость истечения обеспечивали увеличением расхода воздуха через капилляр одинакового сечения. Расход реагента влияет на кинетические и диффузионные характеристики. Поэтому о наличии диффузионных затруднений может свидетельствовать экспериментально выявленная зависимость (или отсутствие таковой) скорости истечения на скорость процесса, полученная при одинаковом массовом расходе реагента, но при различных диаметрах сопл.

Другой подход заключается в предварительно экспериментально полученном расходе дутья, когда скорость процесса изменяется не столь значительно (идеально, бывает редко, становится постоянной) и все последующие опыты проводятся при данном расходе. В этом случае универсальными характеристиками могут быть наблюдаемый параметр процесса (n) и величина эмпирической энергии активации (E<sub>a</sub>). Известно, что при n ~ 1,0 и E<sub>a</sub> < 60 кДж/моль взаимодействие реагентов наиболее вероятно протекает в диффузионной области, а при Ea  $\geq$  60 кДж/моль – в переходной или кинетической [47]. Расчет E<sub>a</sub> предполагает наличие данных по скоростям процесса, полученных при разных температурах, что на используемой лабораторной установке не представлялось возможным. Поэтому предварительная оценка возможного режима проведена только на основе частного параметра по содержанию бора в кремнии (n). При этом рассматривается следующий возможный макромеханизм процесса:

- взаимодействие газообразных реагентов с бором в расплаве кремния протекает на поверхности, диспергируемых в расплаве пузырей или струи внедряемого дутья, т.к. в этом случае минимальны энергетические затруднения на образование новой поверхности;
- п.1. предполагает и наименьшие диффузионные затруднения отвода летучих соединений бора в объем газовой фазы, следовательно, основное сопротивление массопередаче, может быть сосредоточено в объеме расплава (массоотдача бора через пограничный диффузионный слой, примыкающий к пузырю (струе) со стороны жидкой фазы);
- увеличение расхода дутья (за счет большего количества диспергируемых в расплаве пузырей) способствует повышению общей дегазации летучих соединений бора (угар) из всего объема расплава кремния; глубина рафинирования повышается.
Применительно к п. 2 возможного макромеханизма проведена оценка величины частного порядка процесса рафинирования по бору. Расчеты выполнены в среде табличного процессора Microsoft Excel. В основу расчета положено кинетическое уравнение n-го порядка:

$$V_i = k_c(C_i)^n,$$
 (3.14)

где  $V_i$  – скорость процесса, определяемой дифференцированием (первая производная) функции  $C_i = f(\tau_i)$ , в которой  $C_i$  – текущее содержание бора в кремнии на момент времени  $t_i$ ;  $k_c$  – константа скорости.

Последующим логарифмированием (1)

$$\ln V_i = \ln k_c + n \ln C_i, \qquad (3.15)$$

и построением зависимости в координатах

$$\ln V_i - \ln C_i , \qquad (3.16)$$

можно рассчитать угловой коэффициент n.

Результаты математической обработки при скоростях истечения воздуха 140–150 м/с представлены на рисунках 3.18–3.20.



Рисунок 3.18 – Изменение содержания бора в объеме расплава кремния по ходу продувки



Рисунок 3.19 – Изменение текущей скорости окисления бора в объеме расплава кремния по ходу продувки



Рисунок 3.20 – Зависимость текущей скорости взаимодействия бора с воздухом (V<sub>i</sub>) от его содержания C<sub>i</sub> в объеме расплава Si в координатах ln V<sub>i</sub> – ln C<sub>i</sub> в начальный (*a*) и завершающий (*б*) этапы продувки

Из данных рисунка 3.19 видно, что максимальное изменение скорости происходит на участке  $\tau = 5-15$  мин, где обнаружен существенно отличный от первого (рисунок 3.20, *a*) эмпирический порядок процесса, равный ~ 3,2. На этом участке удаляется основное количество бора до остаточного содержания в кремнии 9,06 ppm. Высокий порядок сохраняется вплоть до завершающей стадии взаимодействия ( $\tau = 55-60$  мин), для которой характерна величина близкая к единице (n ~1,2), рисунок 3.20, *б*. Уменьшение содержания реагента (бора за счет его расходования в объеме расплава к концу продувки) может являться причиной перехода в диффузионную область.

При истечении воздуха со скоростью 210–215 м/с результаты аналогичных расчетов представлены на рисунках 3.21–3.23.



Рисунок 3.21 – Изменение содержания бора в объеме расплава кремния по ходу продувки при большей скорости истечения воздуха



Рисунок 3.22 – Изменение текущей скорости окисления бора в объеме расплава кремния по ходу продувки при большей скорости истечения



Рисунок 3.23 – Ln V<sub>i</sub>–ln C<sub>i</sub> в различные периоды продувки расплава воздухом: a – в начальный (при  $\tau$  =5-15 мин);  $\delta$  – на конечном этапе (при  $\tau$  = 50–60 мин)

В начальной стадии n = 2,55. Частный порядок по бору на всем протяжении эксперимента отличается от единицы и варьируется от n = 2,4 до явно завышенного значения 4,3 (рисунок 3.23, б). Последнее может объясняться некорректной формой функции для описания концевых значений содержания бора. В частности, из данных эксперимента следует вновь увеличение содержания с 3 до 4 ppm на 55 и 60 мин продувки.

Таким образом, анализ частных порядков свидетельствует о возможности появления диффузионных ограничений массоотдаче бора в объеме расплава кремния на конечной стадии продувки при скорости истечения из сопла 140–150 м/с. Более высокий расход дутья и, как следствие, большая скорость выхода газа из сопла (210–215 м/с) не обнаруживает величин порядка, близким к единице, что нехарактерно для диффузионного режима, и в данном случае данный режим маловероятен. Необходимо отметить, что полученная закономерность и вывод, основанный только на величине частного порядка, носит исключительно ориентировочный характер и нуждается в дополнительных сведениях о величинах эмпирической энергии активации, гидродинамической обстановке в зоне продувке, что может являться объектом исследований в дальнейшем.

Вместе с тем при меньшей скорости истечения обнаруживается снижение эмпирического порядка по бору с 2 до 1,2 на завершающей стадии рафинирования, т.е. принимая во внимание, что 1,2 ближе к единице, чем 2, то напрашивается вывод, что при снижении содержания бора в объеме кремния к концу опыта возможен переход в диффузионную область. При более высоких скоростях истечения газа из сопла величина наблюдаемого порядка на всем протяжении эксперимента заметно отличается от единицы, что в определенной степени может свидетельствовать о протекании процесса в кинетической или переходной областях.

#### 3.2.2. Эксперименты по влиянию добавки соединений лития

в рафинирующий шлак на удаление бора при комбинированной очистке

#### кремния

Методика проведения экспериментов при введении оксида лития и фторида лития в шлак и последующая обработка данных – такая же, как и в предыдущих опытах. Данные соединения добавлялись к модельному шлаку состава CaO и SiO<sub>2</sub> (при их соотношении 1:1) в количестве 1, 2, 3 и 5 %. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.24, 3.25.

Как видно из рисунка 3.24, повышение содержания оксида лития более 3 % несущественно увеличивает скорость удаления бора. С этой точки зрения увеличение содержания оксида лития в рафинирующем шлаке более 3 % нецелесообразно. Однако, с другой стороны, только увеличение содержания оксида лития до 5 % в рафинирующем шлаке обеспечивает снижение содержания бора ниже предела требований СТ РК 2662-2015 к содержанию бора в кремнии, пригодном для производства солнечных батарей (SOG-Si).

Поэтому в данном конкретном случае (когда исходное содержание бора в кремнии и рафинирующем шлаке составляет 22 и 2 ppm, соответственно) содержание оксида лития в рафинирующем шлаке необходимо поддерживать на уровне не < 5 %. Изменение исходного содержания бора в Si и в рафинирующем шлаке может повлиять на характер зависимостей, что скажется на содержании Li<sub>2</sub>O в рафинирующем шлаке, достаточном для необходимого удаления бора из кремния. В этой связи изучение вопроса влияния исходных значений содержания бора в кремнии и шлаке на достаточное содержание Li<sub>2</sub>O в рафинирующем шлаке необходимо проводить дополнительно.



Рисунок 3.24 – Зависимость скорости удаления бора при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (с различным содержанием Li<sub>2</sub>O)



Рисунок 3.25 – Зависимость остаточного содержания бора в кремнии при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (с различным содержанием Li<sub>2</sub>O)

Далее аналогичным образом было изучено влияние LiF в составе рафинирующего шлака на процесс удаления бора из Si при комбинированной очистке. Результаты этих исследований представлены на рисунках 3.26, 3.27.

Как видно из результатов, представленных на рисунках 3.26, 3.27, скорость процесса удаления бора из кремния незначительно увеличивается, а содержание бора после продувки несколько снижается при использовании в составе рафинирующего шлака фторида лития вместо оксида лития. Однако изменения незначительны, поэтому они не приводят к изменению рекомендаций относительно содержания литийсодержащей добавки в рафинирующий шлак и скорости в сопловой части фурмы при продувке.



Рисунок 3.26 – Зависимость скорости удаления бора при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (с различным содержанием LiF)

При сравнении наших данных с аналогичными результатами исследований Ж. Динга с соавторами [151], то можно отметить, что нами достигнуто гораздо более глубокое удаление бора из кремния. Так, авторы [151] достигли значений содержания бора в кремнии 2 и 1,5 ppm при использовании рафинирующих шлаков с добавкой фторида и оксида лития, соответственно. А аналогичные показатели для наших опытов составили ~0,2 ppm (для случаев использования и Li<sub>2</sub>O и LiF) при том, что исходное содержание бора в кремнии и в шлаке в обоих случаях было одинаковым (22 и 2 ppm, соответственно).



Рисунок 3.27 – Зависимость остаточного содержания бора в кремнии при продувке расплава кремния воздухом от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака (с различным содержанием LiF)

Кроме того, в указанном источнике [151] продолжительность окислительного рафинирования составляла  $\approx 4$  ч, что неприемлемо для практических условий промышленного производства. За счет увеличения скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы со 145–150 м/с до 250–290 м/с нам удалось снизить продолжительность процесса до приемлемых 30–40 мин без применения добавок оксида или фторида лития и до 8–10 мин с использованием этих добавок к рафинирующему шлаку. Также следует отметить, что данные, представленные авторами, довольно противоречивы. Так, сначала авторы приводят зависимость, из которой следует, что оптимальное содержание оксида лития и фторида лития в рафинирующих шлаках  $\approx 5-7$  %. Далее авторы проводят следующие эксперименты при содержании оксида и фторида лития в рафинирующем шлаке по 20 %, что противоречит тому, что было сказано ими ранее. В нашем исследовании установлено, что оптимальные с точки зрения остаточного содержания бора в кремнии содержания оксида или фторида лития в рафинировочном шлаке ≈ 5 %.

Также в этой же работе [151] указано, что для получения достигнутых ими результатов кратность шлака при рафинировании (отношение массы шлака к массе кремния) должно составлять не < 3. То есть в 3-тонном ковше на 0,75 т Si должно находиться не < 2,25 т шлака. Такое требование весьма проблематично обеспечить в реальных промышленных условиях. В нашей работе мы достигли лучших результатов рафинирования при гораздо меньшей кратности шлака: ≈ 0,4–0,5 (рисунок 3.28). Это также довольно большое значение, но, тем не менее, это гораздо меньше, чем в работе Ж. Динга.



Рисунок 3.28 – Зависимость кратности шлака от скорости продувки воздухом при использовании рафинирующего шлака CaO-SiO<sub>2</sub> с добавками оксида и фторида лития

#### 3.3 Предполагаемый механизм удаления бора из расплава MG-Si

На основании проведенных исследований нами был предложен механизм процесса удаления бора из расплава кремния в результате комплексной обработки рафинирующим шлаком и окислительной продувки (рисунок 3.29).

Механизм процесса описывается сложной моделью гетерогенного процесса, включающей следующие основные стадии:



Рисунок 3.29 – Предполагаемый механизм процесса удаления бора из расплава кремния в результате комплексной обработки рафинирующим шлаком и окислительной продувки

- газообразный кислород поступает из ядра воздушного потока к ламинарной пленке, распадается на атомы кислорода, диффундирует через ламинарную пленку и поступает на поверхность раздела между газом и расплавом кремния;
- навстречу потоку атомарного кислорода с помощью молекулярной диффузии из объема кремниевой фазы поступают на поверхность раздела газ-кремний элементарные кремний, бор и другие компоненты кремниевой фазы (на схеме механизма не указаны);
- 3. на поверхности раздела газ-кремний происходит акт химических реакций окисления бора и кремния атомарным кислородом; прилежащие к поверхности раздела слои кремния обедняются примесными элементами (в том числе бором), что создает градиент концентрации; градиент концентрации является движущей силой диффузионного массообмена для переноса примеси бора из объема кремниевой фазы к поверхности раздела газ-кремний;
- продукт реакции монооксид кремния диффундирует через ламинарную пленку и в газообразном виде переходит в ядро воздушного потока; перенос монооксида кремния можно наблюдать визуально по ходу продувки по обильному выделению белого дыма;
- 5. продукт реакции оксид бора частично переходит в ядро воздушного потока тем же путем, что и монооксид кремния (температура кипения оксида бора 1860 °C) и частично удаляется с поверхности раздела газкремний в твердом состоянии за счет механического уноса (этим объясняется значительное (≈ 30 % согласно проведенным исследованиям) удаления бора в газовую фазу;
- примеси, в том числе бор, из кремниевой фазы поступают на поверхность раздела кремний – шлак, диффундируя через соответствующую ламинарную пленку;

- навстречу потоку бора на поверхность раздела кремний-шлак поступает атомарный кислород, образовавшийся в результате распада молекул оксида кремния, диффузией через ламинарную пленку на поверхность раздела шлак-кремний;
- на поверхности раздела шлак кремний происходит акт химической реакции окисления бора атомарным кислородом, при этом движущая сила массопереноса бора из объема кремниевой фазы возникает так же, как и по п.3 данного механизма;
- 9. с поверхности раздела шлак-кремний оксид бора через ламинарную пленку диффундирует в объем шлаковой фазы;
- 10.в объеме шлаковой фазы происходит акт химической реакции образования боратов кальция и лития; наличие таких реакций подтверждается положительным влиянием оксидов кальция и оксидов лития на удаление бора из кремния;
- 11.также в объеме шлаковой фазы происходит акт химической реакции обмена между оксидом бора и фторидом лития; при этом образуется оксид лития и газообразный фторид бора;
- 12.газообразный фторид бора за счет диффузии через две ламинарные пленки покидает шлак и переходит в ядро газового потока; наличие такого процесса подтверждается более глубоким удалением бора при наличии в шлаке фторида лития, что установлено в нашем исследовании;
- 13.элементарный кремний, образовавшийся в результате распада молекулы оксида кремния, может поступить через поверхность раздела кремний-шлак в кремниевую фазу, но более вероятный путь – диффузия на поверхность раздела газ-шлак, т.к. высокое сродство кремния к кислороду способствует протеканию окисления кремния и выводу продукта окисления (SiO<sub>газ</sub>) в ядро газового потока. При этом на поверхности газ-шлак концентрация кремния становится ниже, чем в объёме шлака, что обеспечивает более высокий градиент концентрации чем на грани-

це шлак-кремний. В этой связи можно предположить, что скорость диффузии элементарного кремния из шлаковой фазы будет большей в сторону поверхности газ-шлак, а не шлак-кремний;

- 14.газообразный кислород поступает из ядра воздушного потока к ламинарной пленке, распадается на атомы кислорода, диффундирует через ламинарную пленку и поступает на поверхность раздела между газом и расплавом шлака;
- 15.на поверхности раздела газ-шлак происходит акт химической реакции между атомарным кремнием и атомарным кислородом с образованием монооксида кремния;
- 16.монооксид кремния посредством диффузии через ламинарную пленку переходит с поверхности газ-шлак в ядро газового потока; наличие такой возможности мы наблюдали при продувке шлака воздухом в отсутствии кремниевой фазы. При продувке чистого шлака также наблюдалось выделение белого дыма в количестве предположительно большем, чем в результате простого механического выноса. В данной работе результаты этого эксперимента не представлены.

#### 3.4. Выводы по главе 3

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по изучению равновесного распределения бора в восстановительных условиях в системе кремний-шлак систем CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Подтверждено, что указанное распределение бора может быть распространенно на восстановительные условия выдержки MG-Si и шлаковой фазы, в то время как в аналогичных работах различных авторов не были приведены доказательства факта проведения эксперимента в восстановительных условиях путем анализа зависимостей степени восстановления от времени выдержки. Такой анализ был проведен в нашей работе, который показал, что процесс распределения бора между кремнием и шлаком в сторону поглощения бора шлаком протекает параллельно с процессом восстановления кремния из кремнезема шлака, и данный процесс восстановления кремния не препятствует переходу бора в шлак.

Равновесное состояние достигается в системе кремний-шлак CaO-SiO<sub>2</sub> при  $L_B = 2,797$  в течение 9 ч, в системе кремний-шлак MgO-SiO<sub>2</sub> при  $L_B = 2,566 - 9$  ч, в системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> при  $L_B = 2,569 - 9$  ч, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при  $L_B = 2,277 - 8$  ч.

Как установлено в ходе экспериментов,  $L_B$  не зависит от состава шлака в двухкомпонентных системах CaO-SiO<sub>2</sub> и MgO-SiO<sub>2</sub>, а также в трехкомпонентной системе CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> в восстановительных условиях. В наших исследованиях установлено, что значения  $L_B$  находятся в диапазоне от 2,277 до ~2,8 во всей жидкой области этих систем при 1873 К (1600 °C) в восстановительных условиях и времени выдержки 8–9 ч. Было установлено отсутствие влияния оксида магния (в составе шлака) на распределение бора между MG-Si и шлаком, что позволит исключить ограничения по содержанию данного компонента в борсодержащих флюсах, но применение для разжижения шлаков более дорогостоящих магнезиальных доломитов нерационально. Целесообразнее и экономично использовать более дешевый и распространенный известняк (обожженный).

Также подтверждено, что значение  $L_B$  уменьшается с увеличением содержания  $Al_2O_3$  в трехкомпонентной системе CaO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> в восстановительных условиях. Полученные нами эти данные хорошо согласуется с аналогичными исследованиями, проведенными другими авторами ранее, в трехкомпонентной (CaO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>) и четырехкомпонентной (CaO-MgO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>) системах, однако полученными без указания характера условий эксперимента: окислительных или восстановительных. Данное уточнение, сделанное нами, является принципиальным, т.к. определяет возможности удаления бора уже на стадии восстановительной плавки в период разжижения шлака подины. Большинство же исследований, сделанных ранее в этом направлении, моделируют процессы окислительного рафинирования. В результате проведенных лабораторных экспериментальных исследований (Приложение В) по комбинированной очистке кремниевого расплава от бора (окислительной продувкой в сочетании с обработкой расплава рафинирующими шлаками с добавкой соединений лития) были значительно улучшены показатели удаления бора из кремния. Было достигнуто снижение остаточного содержания бора до ~ 0,2 ppm (и в случае добавления в шлак двухкомпонентной системы CaO-SiO<sub>2</sub> с основностью ≈ 1 оксида или фторида лития), что позволяет использовать данный кремний для целей солнечной энергетики без дополнительной очистки от бора.

Получены математические модели, описывающие влияние скорости воздуха в сопловой части фурмы при продувке (x, м/c) на содержание бора в кремнии (y<sub>1</sub>, ppm), а также на скорость его удаления из расплава (y<sub>2</sub>, ppm/мин):

 $y_1 (\text{Li}_2\text{O}) = 0,0003x^2 - 0,1724x + 25,279;$   $y_2 (\text{Li}_2\text{O}) = -2E^{-06}x^3 + 0,0011x^2 - 0,2147x + 14,554;$   $y_1 (\text{LiF}) = 0,0004x^2 - 0,1991x + 27,296;$  $y_2 (\text{LiF}) = -1E^{-06}x^3 + 0,0007x^2 - 0,1407x + 9,3463.$ 

Также было зафиксировано снижение продолжительности процесса удаления бора с 3–4 ч до 8–10 мин, что считается удовлетворительным для использования предлагаемого способа рафинирования в промышленных условиях. Указанный результат был достигнут при меньшей кратности шлака после продувки: 40–50 % против 300–400 % (у других исследователей). Данных результатов удалось достичь за счет увеличения скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы (с 145–150 м/с до 250–290 м/с) и при содержании оксида лития или фторида лития на уровне 3–5 %.

На основе проведенных исследований нами был приведен предполагаемый механизм удаления бора в процессе комбинированной продувки кремниевого расплава.

# ГЛАВА 4. УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО ВЫПЛАВКЕ MG-Si В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮСА

### 4.1 Подготовка электродуговой печи к экспериментам

Для проведения экспериментов была использована одноэлектродная электродуговая печь номинальной мощностью 250 кВ<sup>.</sup>А, установленная в КарИУ (рисунок 4.1).



1 – нижний электрод; 2 – исходная шихта; 3 – зона размягченной шихты;
 4 – переходная зона; 5 – пристенный гарнисаж; 6 – реакционная зона;
 7 – расплав; 8 – твердый металлокарбидный слой; 9 – верхний электрод;
 10 – рабочая часть подины; 11 – набивка из графитовой пыли; 12 – магнезитохромитовый кирпич; 13 – слой тепловой изоляции (асбокартон);
 14 – металлический кожух; 15 – тепловая и электрическая изоляция;
 16 – сливное отверстие; 17 – сливной желоб Рисунок 4.1 – Схема печи мощностью 250 кВ·А

Печь футерована хромомагнезитовым кирпичом. Расстояние от боковой поверхности верхнего электрода до леточного отверстия – 20–25 см, до задней стенки – 25–30 см. Глубина плавильной ванны – 47–50 см, диаметр – 65 см. Подовая (донная) углеродистая часть футеровки от верхней поверхности до боковой поверхности нижнего электрода изготовлена из углеродистой набивной массы. Толщина данного слоя (рабочая часть подины) – 20 см. Свойства данного материала до и после спекания, а также графитового сверхмощного (UHP, от англ. Ultra High Power) электрода диаметром 200 мм представлены в таблицах 4.1, 4.2.

Показатель	Содержание твердого углерода, %	Летучие, %	Зола, %	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>
Значение	не < 83	не > 11	не > б	1,60

	<b>A V</b>	U	~	U
1аолица 4.1 –	Своиства	углеродистои	наои	внои массы
1				

Таблица 4.2 – Свойства углеграфитового блока и UHP электродов

Показатель	ρ*, г/см <sup>3</sup>	р <sub>эл,</sub> мкОм <sup>∙</sup> м	R <sub>и,</sub> МПа	Е, МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	α(100-600 °C), 10 <sup>-6</sup> °C	Зола, %
Значение	1,68	5,5	15	14	35	1,5	0,2
					P		~

\* $\rho$  – плотность,  $\rho_{_{3л}}$  – удельное электрическое сопротивление,  $R_{\mu}$  – прочность на изгиб, Е – модуль Юнга,  $\sigma_{B}$  – предел прочности,  $\alpha_{(100-600\ ^{\circ}C)}$  – коэффициент термического расширения.

Геометрические размеры печи представлены на рисунке 4.2. Набивку углеродной набивной массой в разогретом до 200 °С состоянии производили вибротрамбовками. После завершения изготовления рабочей части подины проводили просушку путем сжигания дров в плавильной ванне в течение 2 ч. После этого разогрев электропечи производили в течение 10,5 ч на коксовой подушке, используемой в качестве проводника электрического тока. По мере понижения уровня рабочего слоя в процессе спекания поверхность рыхлили на глубину 2–3 см, добавляли разогретую углеродную набивную массу до уровня леточного отверстия, утрамбовывали и продолжали спекание рабочего слоя на коксовой подушке электрическим током. Рыхление проводили для максимального сцепления предыдущего и последующего слоев спекаемой углеродной набивной массы в единый монолит. Поверхность пода наклонена под углом 5–7° в направлении леточного отверстия, что облегчает выход накопленного металла из летки.



Рисунок 4.2 – Геометрические параметры ванны печи

На рисунке 4.3 приведены фотографии внутреннего пространства печи с установленным нижним электродом (см. рисунок 4.1) перед началом загрузки и трамбовки слоя графитового порошка, а также показан общий вид печи.

Трансформатор печи имеет шесть ступеней вторичного напряжения (таблица 4.3). Тип – ОСЗ-250/0,5 УХЛ4. Охлаждение – естественное воздушное, переключение без возбуждения (ПБВ), частота – 50 Гц. Класс нагревостойкости изоляции – F, фаз – 1. Схема и группа соединения обмоток – 1/1-0. С высокой стороны трансформатор подключен к напряжению 380 В. Сила тока с высокой стороны характеризуется значениями 254–659 А.

По завершению периода разогрева и спекания поверхность рабочего слоя полностью очищали от остатков кокса, использованного для разогрева, и начинали процесс выплавки MG-Si. Параметры электрического режима периода разогрева были следующие: вторичное напряжение (BH) – 27,5 B; сила тока со стороны низкого напряжения (HH) – 500–1500 A. В экспериментах рабочими ступенями напряжения являлись 33,5, 43,1 и 49,6 B.



Рисунок 4.3 – Одноэлектродная печь: *а* – подготовка подины печи, б-г – общий вид печи

г

в

No	MOULUOCTI KB:A	Сторо	она ВН	Сторона НН		
	мощность, кр А	В	А	В	А	
1	250,0	380	659	71,3	3510	
2	205,0	380	540	58,5	3510	
3	174,0	380	458	49,6	3510	
4	151,0	380	398	43,1	3510	
5	117,5	380	310	33,5	3510	
6	96,5	380	254	27,5	3510	

Таблица 4.3 – Характеристика трансформатора электродуговой печи

Определение расхода электрической энергии производилось при помощи однофазного счетчика, подключенного к короткой сети через трансформатор тока. Печной трансформатор подсоединялся короткой сетью к графитовому электроду UHP через медные водоохлаждаемые электрододержатели. Печь имеет подовый графитовый электрод диаметром 150 мм с водоохлаждаемой электродержателем. Верхний электрод при помощи механизма перемещался вверх и вниз вдоль собственной оси. При перемещении верхнего электрода вниз возникал дуговой разряд через токопроводящую подину, а также производилось регулирование силы тока в электроде.

Для вскрытия и обслуживания летки и колошника были подготовлены деревянные черенки диаметром 40–50 мм длиной 120–130 см.

Испытания по выплавке MG-Si условно были разделены на периоды: разогрев печи, наработка гарнисажа. И далее проводились экспериментальные плавки с разными вариантами шихты: со стандартной шихтой (базовый вариант) и со стандартной шихтой с добавкой борсодержащего флюса (экспериментальный вариант).

## 4.2 Выплавка металлургического кремния

# 4.2.1 Состав шихты для выплавки MG-Si Кварц месторождения Актас

В качестве кремнеземсодержащего сырья в шихте для выплавки MG-Si в наших исследованиях использовался кварц месторождения Актас. В настоящий момент процесс добычи кварца не обеспечивает исключение примесной горной породы. В процессе визуального изучения кварца были выявлены 5 групп загрязнений (примесных пород) – виды кварца (Приложение Г): «черный», «железистый», гранит, «рубиновый», «бордовый». Основная масса кварца представлена на рисунке Г.1, *е*.

Для изучения рентгенорадиометрических свойств кварца использовали метод XRD, который проводили на дифрактометре «Philips» с Cu-K<sub> $\alpha$ </sub> излучением (40 кB, 30 мА) при 2θ = 10–70°, скорости гониометра 2 °/min. Определение содержания SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляли методом XRF на спектрометре ARL PERFORM'X.

Для оценки энергии и интенсивности импульсов вторичного характеристического излучения (ХРИ) использовали систему с чувствительной измерительной системой с полупроводниковыми детекторами отраженного рентгеновского излучения. Схема движения сигналов, принципиальная схема работы данного оборудования представлена на рисунке 4.4 [156].



# Рисунок 4.4 – Принципиальная схема движения сигналов при изучении рентгенорадиометрических свойств кварца

Химический состав всех горных пород приведен в таблице 4.4.

II		Хим	иический со	остав, % м	lacc.	
паименование	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	CaO	TiO <sub>2</sub>	$B_2O_3$	SiO <sub>2</sub>
Основная масса кварца	0,02	0,14	0,003	0,003	0,0006	99,8334
Гранит	0,62	5,46	0,108	0,026	0,0118	93,7742
«Железистый»	1,23	0,16	0,011	0,005	0,0385	98,5555
«Черный»	5,92	3,83	0,129	0,146	0,1152	89,8598
«Рубиновый»	0,28	0,08	0,003	0,004	0,0023	99,6307
«Бордовый»	24,01	0,19	0,028	0,017	0,2355	75,5195

Таблица 4.4 – Химический состав разновидностей кварца

На рисунке 4.5 представлена зависимость количества импульсов отраженного рентгеновского излучения за период измерения от его энергии, кэВ. Как видно из графика, энергия ХРИ для бора и железа, содержащихся в исходном сырье, составляет 3,1 и 6,3 кэВ, соответственно. На данном рисунке N<sub>S</sub> – вторичное рассеянное рентгеновское излучение, регистрируемое от образца сырья вместе с характеристическим излучением элементов.





Отмечается хорошая корреляция величины пика в районе энергии ХРИ железа и бора от содержания этих элементов в кварце, что в дальнейшем можно использовать для отделения вредных примесей из сырья методом рентгенорадиометрической сепарации [157]. Зависимости интенсивности импульсов ХРИ железа и бора от их содержания в образцах кварца месторождения Актас представлены на рисунках 4.6, 4.7.







Следует отметить, что существует корреляция между содержанием железа и бора в образцах (рисунок 4.8), что говорит о некоторой взаимосвязи между этими элементами и, возможно, наличии комплексных соединений с ними в образцах кварца (как на уровне экзогенных включений, так и на уровне встраивания в кристаллические структуры) [156].

#### Углеродистые восстановители

В качестве углеродистых восстановителей использовали смесь древесного угля (марки A, 1 сорта, ГОСТ 7657-84), высокореакционного полукокса каменноугольного (спецкокса, из углей Шубаркольского разреза [18], СТ РК 2145-2017), низкозольного (с не > 3,5 % золы) каменного угля (КР СТ 1526-1-2016, КР СТ 1526-2-2016).





## Древесная щепа

Древесная щепа (из лиственных пород деревьев) добавлялась как рыхлитель шихты. Древесную щепу для процесса производства кремния приготавливают на специальных разделочных машинах большой производительности путем измельчения древесины до кусков размером ≈ 80×30×30 мм.

## Борсодержащие материалы

В качестве борсодержащего флюса для проведения экспериментов использовали колеманит турецкого происхождения, представленный финской фирмой «Ab Etiprjducts OU», являющейся официальным дистрибьютером турецких боратовых руд в зарубежные страны (Приложение Д, [67]). Данный колеманит характеризуется бо́льшим содержанием оксида бора (по сравнению с боратовой рудой Индерского месторождения).

#### 4.2.2 Результаты опытных плавок

Базовый вариант плавки (без добавления борсодержащего флюса) при проведении укрупненно-лабораторных испытаний характеризовался наличием шлакообразующих примесей в составе сырьевых материалов. Это приводило к образованию незначительного количества (3–6 %) шлакового расплава в ванне печи.

Образующийся шлак (55–60 кг на 1 т кремния) – высококремнистый с достаточно высокой температурой плавления и вязкостью. Как указывалось выше (см. главу 1), фактическая плотность шлака (2,5–2,8 кг/м<sup>3</sup>) превышает или находится примерно на одинаковом уровне с плотностью кремния – 2,4–2,6 кг/м<sup>3</sup>; имеют вязкость ~ 3–5 Па·с [38]. Значительная вязкость данного вида шлака способствует запутыванию кремния, что приводит к общему снижению ε<sub>si</sub> при его производстве.

В один из таких периодов нарушенного хода плавки были взяты образцы шлака для исследований. Автором были проведены металлографические исследования (в светлом поле) образцов печного шлака с печи на 250 кВ·А КарИУ в научно-исследовательской лаборатории «Физико-химические исследования металлургических процессов» ИРНИТУ. Исследования проводились на металлографическом микроскопе Olympus GX-51; были зафиксированы запутавшиеся корольки кремния (из-за высокой вязкости шлака), рисунок 4.9.



Рисунок 4.9 – Печные шлаки производства MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи (КарИУ): *a* – увеличение 5х; *б* – увеличение 20х

Химический состав печного шлака представлен в таблице 4.5.

Накопление тугоплавкого и вязкого шлака на подине ванны печи способствует переходу реакционной зоны в средние горизонты ванны, что, по сути, и наблюдалось в реальности при проведении испытаний. Легкоплавкий (в сравнении со шлаком) расплавленный кремний вследствие низкой плотности при этом располагался поверх шлака. Поэтому на выпусках наблюдалась низкая активность сливаемого кремния, которой скорее как бы «просачивался» сквозь шлаковый расплав.

Таблица 4.5 – Химический состав пробы печного шлака базового варианта плавки

	Основность							
$B_2O_3$	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> Прочие*							
0,21	13,10	1,34	69,07	5,26	0,15	10,87	0,19	
		_						

\*прочие представлены карбидом кремния, элементным кремнием

Для стабильности работы печи были приложены все усилия к тому, чтобы эти шлаки в полной мере были удалены при выливке расплава.

В базовом варианте опытов проводились проплавки ванны печи для удаления накопленного на подине шлака. При этом ограничивались или полностью исключались подачи шихты в ванну печи. Тигли печи были раскрыты, восстанавливающийся из кремнеземсодержащего сырья кремний возгонялся. При этом появлялась возможность прогрева шлакового расплава, который периодически сливался. На время проплавки выход Si снижался или полностью прекращался вследствие его возгонки в газовую фазу в виде SiO. При этом не происходило накопления MG-Si, т.к. ценный компонент переходил в газовую фазу и удалялся из печи в виде мелкодисперсной пыли (микросилики). Это подтверждается тем, что в базовом варианте плавок количество образующейся микросилики было значительно больше, чем в дальнейшем экспериментальном варианте: 1,2138 т/т и 1,0052 т/т MG-Si, соответственно. Без этого проплавка невозможна, так как на поверхности шлака будет находиться кремний, который не даст возможности прогреть шлак. Поэтому данный кремний приходилось перегревать выше нормы. Это приводило к его вторичному окислению воздухом через открытые газовые полости с последующей возгонкой в виде монооксида кремния. Продолжительность проплавки в случаях сильного ошлаковывания подины печи достигала 24 ч для практически полного очищения ванны печи от шлака.

На время проплавки снижали токовую нагрузку и повышали напряжение на ванне. Недостатком этого способа является повышение температуры технологических газов, удаляемых в систему газоочистки, а также повышенная тепловая нагрузка на элементы короткой сети.

Для снижения продолжительности проплавки или полного исключения необходимости данной технологической операции нами были проведены экспериментальные плавки с использованием борсодержащего флюса (колеманита) для очистки ванны.

В экспериментальных вариантах плавки операции проплавки были полностью исключены. В моменты, когда по внешним признакам в печи накапливалось критическое количество шлака, после очередного выпуска газовые полости возле электрода вскрывали и подавали под электроды от 1 до 2 кг колеманита. Количество колеманита определяли в зависимости от степени ошлакования плавильной ванны. Чем больше признаков (сложности при выпуске расплава, низкая температура MG-Si и т.д.), тем больше требовалось загрузки колеманита.

Исходя из предыдущего опыта работы печи, толщина слоя тугоплавкого шлака, который не позволяет сделать полноценный выпуск, составляет  $\approx$ 50 мм, при замеренном диаметре реакционной зоны  $\approx$  500 мм масса шлака, подлежащая разжижению, составила  $\approx$  25 кг (при принятой плотности шлака 2,5 кг/м<sup>3</sup>). Расчет показал, что для обеспечения требуемых условий разжижения (при CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63 и содержании оксида бора в составе шлаке на уровне 1 %) подовой шлаковой настыли состава, указанного в таблице 4.5, необходимо подать под электрод флюсы: колеманит в количестве 0,8 кг и свежеобожженную известь в количестве 9 кг. Химический состав флюсов, использованных для устранения ошлакования подины, представлен в таблице 4.6.

Через 15 мин после загрузки флюсов была сделана успешная попытка выпуска. Выпуск шлака был обильный, без особых затруднений. Летка после

выпуска чистая. Вес шлака был близок к расчетному и составил 33,7 кг. Химический состав шлака представлен в таблице 4.7.

Материал	Содержание, % масс.								
Marephan	$B_2O_3$	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ППП		
Колеманит	37,9	29,1	2,2	4,33	0,8	0,1	25,5		
Известь	0,05	92,5	0,21	2,44	0,82	0,002	3,88		

Таблица 4.6 – Химический состав флюсов

Таблица 4.7 – Химический состав пробы печного шлака экспериментального варианта плавки (с добавлением борсодержащего флюса)

	Основность						
$B_2O_3$	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> Прочие						
1,07	35,35	1,22	56,09	4,39	0,12	1,77	0,63

Расчетные значения динамической вязкости обоих проб шлаков (до и после использования колеманита) по методике, описанной в главе 2 (при  $\Lambda$  0,52 и 0,62 и Q<sup>n</sup><sub>exp</sub> 0,7 и 1,69, соответственно) составили 3,41 и 0,26 Па<sup>-</sup>с.

Визуальное наблюдение за процессом показало, что использование колеманита при выплавке MG-Si влияет положительно: наблюдалось расширение ванны печи, выпуск расплава происходил без затруднений. Добавка колеманита привела к образованию легкоплавкой смеси на основе боратов кальция, способствующей понижению температуры шлака и увеличению его жидкотекучести в зоне выпуска, ванна печи была в нормальном рабочем состоянии, РТП работала стабильно (Приложение E).

4.2.3 Изучение распределения бора и железа между продуктами плавки

Поскольку примесь железа в выплавляемом MG-Si практически не удаляется при промышленном (окислительном) способе рафинирования, в наших исследованиях было уделено внимание поведению при плавке и данного элемента. Традиционно поступление Fe в процесс контролируют уже на стадии приемки сырья. В таблицах 4.8 и 4.9 представлены балансы железа и бора в ходе базового и экспериментального вариантов плавок, соответственно.

Таблица 4.8 – Материальный баланс железа и бора в базовом варианте

# выплавки MG-Si

			Сырье				
Материац	Расходная	Содержа-	Приход	д бора	Содержа-	Прихо	од Fe
Материал	норма, т/т	ние В, %	КГ	%	ние Fe, %	КГ	%
Кварц	3,20	0,0006	0,0192	1,81	0,120	3,840	63,6
Древесный уголь	0,64	0,0722	0,4620	43,50	0,041	0,256	4,24
Кам. уголь	0,93	0,0158	0,1469	13,83	0,122	1,116	18,4
Полукокс	0,35	0,0298	0,1043	9,82	0,221	0,770	12,7
Древесная щепа	0,84	0,0193	0,1621	15,26	0,005	0,042	0,70
Графитовый электрод	0,11	0,1523	0,1675	15,77	0,010	0,011	0,18
Всего	6,07		1,0621			6,035	
	1	Прод	цукты плав	ки		-	
Материал	Расходная	Содержа-	Расход	бора	Содержа-	Pacxo	од Fe
материал	норма, т/т	ние В, %	КГ	%	ние Fe, %	КГ	%
MG-Si	1,0000	0,0810	0,8104	76,3	0,5622	5,622	93,1
Шлак	0,0885	0,2376	0,2102	19,8	0,2727	0,241	4,00
Микросили- ка	1,2138	0,0033	0,0410	3,9	0,0140	0,170	2,82
Всего	2,3023		1,0617			6,033	

Таблица 4.9 – Материальный баланс железа и бора в экспериментальном

варианте выплавки MG-Si (с добавкой колеманита)

	Сырье									
Матариан	Расходная	Содержа-	Приход	д бора	Содержа-	Прихо	од Fe			
материал	норма, т/т	ние В, %	КГ	%	ние Fe, %	КГ	%			
Кварц	3,051	0,0007	0,0214	1,73	0,10	3,051	60,0			
Древесный уголь	0,595	0,0699	0,4159	33,66	0,03	0,178	3,5			
Кам. уголь	0,88	0,0163	0,1434	11,61	0,14	1,232	24,2			
Полукокс	0,248	0,0311	0,0771	6,24	0,21	0,520	10,2			
Графитовый электрод	0,088	0,1877	0,1652	13,37	0,02	0,017	0,3			
Древесная щепа	0,771	0,0223	0,1719	13,91	0,002	0,015	0,3			
Колеманит	0,002	12,035	0,2407	19,48	0,86	0,017	0,3			

Известь	0,02	0,0001	2.10-5	0,001	0,28	0,056	1,1		
Всего	5,635		1,2356			5,086			
Продукты плавки									
Материал	Расходная	Содержа-	Приход	ц бора	Содержа-	Прих	од Fe		
	норма, т/т	юрма, т/т ние В, %		%	ние Fe, %	КГ	%		
MG-Si	1,0000	0,0721	0,7210	58,36	0,464	4,640	91,2		
Шлак	0,0922	0,5228	0,4820	39,02	0,279	0,257	5,05		
Микросилика	1,0052	0,00322	0,0324	2,62	0,019	0,191	3,75		
Всего	2,0974		1,2354			5,088			

Несмотря на то, что колеманит содержит бора больше, чем другие компоненты шихты, приход элементарного бора на 1 т готовой продукции увеличился незначительно (на 16,3 %): с 1,062 кг/т до 1,235 кг/т (для базового и экспериментального вариантов плавки, соответственно). Это стало возможным за счет того, что расход колеманита очень мал. Столь незначительное увеличение прихода бора связано также с тем, что сократился расход других шихтовых материалов (кварца, древесного угля, щепы и др.), которые также являются источниками бора.

Как видно при сравнении данных таблиц 4.6, 4.7, введение в незначительном количестве (~2 кг/т кремния) колеманита обеспечило сокращение расхода шихтовых материалов на 1 т готовой продукции.

Установлено, что приход бора в MG-Si снизился на 17,94 % при добавке в плавку колеманита: с 76,3 % до 58,36 %. Это, вероятно, можно объяснить снижением времени контакта накапливающегося на подине расплава шлака с жидким кремнием. Добавка борсодержащего флюса обеспечило снижение расхода шихтовых материалов на 7,17 % (с 6,07 до 5,635 т/т MG-Si) за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака.

Переход железа в MG-Si из шихты остался на одном уровне с незначительной (на 1,06 %) тенденцией к снижению: с 93,18 % уменьшился до 92,12 %. Печь работала в нормальном режиме, трудностей при выпуске расплава не наблюдалось, при визуальном наблюдении количество пылегазовых выбросов при плавке снизилось (см. Приложение E).

# 4.3 Расчет ожидаемой экономической эффективности от внедрения технологических решений по улучшению процесса выплавки MG-Si

Экономический эффект от использования технологии выплавки MG-Si с применением борсодержащих флюсов обусловлен многими факторами. факторов, Один из ЭТИХ например, изменение расходных норм (коэффициентов) по сырью, можно учесть на данном этапе работы. Часть других факторов (время простоев в период аварийных ситуаций, замедление технологического процесса выплавки в силу отклонений от нормального рабочего хода РТП, величину снижения удельного расхода электроэнергии) можно оценить только лишь при проведении многочисленных длительных испытаний. Поэтому опытно-промышленных нами была проведена предварительная экономическая оценка эффективности предлагаемых технологических решений с учетом тех факторов, которые возможно принять в расчет на данном этапе работы, т.е. с учетом снижения расходных коэффициентов на сырье и графитовый электрод (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Снижение себестоимости MG-Si за счет снижения расходных коэффициентов на шихтовые материалы и графитовый электрод

		Расходная норма, т/т		Пеца	Изменение		
Материал	базовый вариант	экспериментальный вариант	Δ	цена, тенге/т	расходов, тенге/т		
VDODU	2.2	2 051	0.140	21000	3120		
Кварц	3,2	3,031	-0,149	21000	-3129		
Древесный уголь	0,64	0,595	-0,045	58500	-2632,5		
Кам. уголь	0,93	0,88	-0,05	12000	-600		
Полукокс	0,35	0,248	-0,102	39000	-3978		
Древесная щепа	0,84	0,771	-0,069	40000	-2760		
Графитовый электрод	0,11	0,088	-0,022	1350000	-29700		
Колеманит	0	0,002	0,002	270000	540		
Известь	0	0,02	0,02	50000	1000		
ИТОГО:							

Расчет ожидаемой экономии в таблице 4.8 представлен в тенге. С учетом курса 5 тенге за 1 российский рубль экономия в российских рублях составит: 41259,5 / 5 = 8251,9 руб./т MG-Si.

Кроме этого, при загрузке колеманита в печь в периоды ошлакования плавильной ванны количество простоев (из-за нестабильной работы РТП), продолжительность аварийных остановок, а также удельный расход электроэнергии существенно сократятся, т.к. визуально в ходе укрупненнолабораторных испытаний на одноэлектродной печи мощностью 250 кВ<sup>·</sup>А стабильность технологического процесса плавки заметно улучшилась.

При воспроизведении результатов, полученных для плавки в крупнолабораторной электродуговой печи 250 кВ А, ожидаемый годовой экономический эффект за счет снижения расходных коэффициентов шихтовых материалов составит в условиях проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности предприятия 35 тыс. т MG-Si в год (с установкой 4-х печей мощностью 21 МВ А производства фирмы «Тепоva Руготеt», Италия). Соответствующие данные представлены в акте (Приложение Ж).

# 4.4 Экологические аспекты технологии выплавки MG-Si с применением борсодержащих флюсов

При планируемой эксплуатации кремниевого завода в условиях ТОО «ANSA Silicon» насчитывается 40 источников выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, в том числе 35 организованных и 5 неорганизованных. В атмосферу выбрасывается 22 вида загрязняющих веществ (количество источников выбросов и загрязняющих веществ приведены с учетом используемого автотранспорта). Перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу различными источниками загрязнения, с указанием количественных характеристик, класса опасности и значений предельно допустимых концентраций, установленных для населенных мест, приведен в таблице 4.9.

141

## Таблица 4.9 – Перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу

Код 3В	Наименование загрязняющего	ЭНК, мг/м <sup>3</sup>	ПДКм.р., <sub>мг/м<sup>3</sup></sub>	ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>	ОБУВ, <sub>мг/м<sup>3</sup></sub>	Класс опас-	Выброс вещества с учетом очистки		Значение М/ЭНК*
02	вещества		111711			ности	г/с	т/с	
0123	Железа (I III) оксид	-	-	0,04	-	3	0,07172	0,29262	7,3155
0143	Марганец и его соединения	-	0,01	0,001	-	2	0,00164	0,00532	5,32
0150	Натрий гидроксид	-	-	-	0,01	-	0,001615	0,00587	0,587
0301	Азота (IV) оксид	-	0,2	0,04	-	2	25,76582	758,6278 1	18965,69525
0304	Азот (III) оксид	-	0,4	0,06	-	3	0,004428	0,01964	0,32733
0316	Гидрохлорид (соляная кислота)	-	0,2	0,1	-	2	0,00013	0,00094	0,0094
0322	Серная кислота	-	0,3	0,1	-	2	0,00006	0,000247	0,00247
0328	Углерод (сажа, углерод черный)	-	0,15	0,05	-	3	0,374655	10,95477	219,0954
0330	Серы диоксид	-	0,5	0,05	-	3	29,471102	869,4547 002	17389,094
0337	Углерода оксид	-	5	3	-	4	21,4285134	581,9593 017	193,98643
0342	Фтористые газообразные соединения	-	0,02	0,005	-	2	0,00088	0,00036	0,072
0344	Фториды неорганические плохо растворимые	-	0,2	0,03	-	2	0,00294	0,00046	0,015333
0703	Бенз/а/пирен	-	-	0,1.10-5	-	1	0,00008	0,000267	0,00000003
2704	Бензин	-	5	1,5	-	4	0,27666	2,23272	1,48848
2732	Керосин	-	-	-	1,2	-	0,83458	21,23603	17,69669
2735	Масло минеральное нефтяное	-	-	-	0,05	-	0,00168	0,00496	0,0992
2902	Взвешенные частицы	-	0,3	0,06	-	3	0,02528	0,05675	0,945833
2907	Пыль неорганическая, содержащая диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> ) > 70 %	-	0,15	0,05	-	3	0,68716	40,92819	818,5638
2908	Пыль неорганическая, содержащая диоксид кремния (SiO <sub>2</sub> ) 70–20 %	-	0,3	0,1	-	3	0,086124	1,26345	12,6345
2930	Пыль абразивная	-	-	-	0,04	-	0,0108	0,02437	0,60925
2936	Пыль древесная	-	-	-	0,1	-	0,0228	0,36763	3,6763
2978	Пыль тонко измельченного резинового вулканизата из отходов подошвенных резин	-	-	-	0,1	-	0,0226	0,00102	0,0102
	Всего с учетом передвижных источников						79,0911954	2287,437 4259	

#### в процессе эксплуатации кремниевого завода

\*ЭНК – экологические нормативы качества; ПДКм.р. – максимальная разовая, ПДКс.с. – среднесуточная, ОБУВ – ориентировочный безопасный уровень воздействия, М – выброс загрязняющих веществ (т/год), до утверждения ЭНК применяются гигиенические нормативы ПДКс.с. (при отсутствии ПДКс.с. используют ПДКм.р., при отсутствии ПДКм.р. используют ОБУВ).

После введения в состав шихты борсодержащих флюсов к перечню, указанному в таблице 4.9, добавится выброс ортобората кальция, который необходимо учесть при определении санитарно-защитной зоны проектируе-

мого кремниевого завода. В соответствии с Приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 28 февраля 2015 г. № 168 «Об утверждении Гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах» и приложением № 1 ПДК по данному загрязняющему веществу представлены в таблице 4.10. Поскольку экологическое законодательство Республики Казахстан в технических деталях повторяет аналогичные показатели Российской Федерации, то можно считать, что результаты расчета не будут принципиально отличаться.

Таблица 4.10 – Предельно допустимые концентрации ортобората кальция

N⁰	Наименова- ние вещества	Регистра-	Формула	Величина Г	Лимитирую-	
		ционный номер САЅ*		Максималь- ная разовая	Средне- суточная	щий показатель вредности
303	ТриКальций диборат (Кальций ортоборат)	13701-61-6	B <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	-	0,02	рез.**

\*CAS – численный идентификатор химических соединений, полимеров, биологических последовательностей нуклеотидов или аминокислот, смесей и сплавов, внесенных в реестр Chemical Abstracts Service.

\*\*рез. – резорбтивное действие.

Расчет выброса ортобората кальция произведен с использованием концентраций загрязняющих веществ по каждому ингредиенту и объема отходящих газов.

Количество выброса (г/с) загрязняющего вещества определяется по формуле:

$$M_j = \frac{C_j \times V_j \times 10^{-3}}{3600 \times (1 - \eta)},$$
(4.1)

где  $C_j$  – содержание *j*-го загрязняющего вещества в дымовых газах, мг/нм<sup>3</sup>;

 $V_j$  – объемный расход газа, нм<sup>3</sup>/ч.

Количество выброса ортобората кальция (т/год) загрязняющего вещества *G<sub>i</sub>* определяется по формуле:

$$G_j = M_j \times T \times 3600 \times 10^{-6},$$
 (4.2)

где  $M_j$  – выброс *j*-го загрязняющего вещества, г/с; T – время работы печи, ч

в год.

Расчеты загрязнения воздушного бассейна выбросом ортобората кальция на период эксплуатации кремниевого завода проведены по базовой программе «Эколог» (версия 3), разработанной НПФ «Интеграл» (г. Санкт-Петербург). Программа согласована Главной геофизической обсерваторией им. А.И. Воейкова и разрешена для использования в Республике Казахстан. Результаты моделирования рассеивания в условиях проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» в г. Экибастуз с учетом местной розы ветров представлены на схеме (рисунок 4.11). Изоконцентрационные линии на схеме представлены относительными долями от среднесуточного ПДК ортобората кальция. Как видно из схемы, представленной на рисунке 4.11, концентрация загрязняющего вещества составляет у источника выброса не более 0,6 среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны (1000 м, красная линия на схеме) – от 0,05 до 0,15 ПДК. Следовательно, введение в состав шихты борсодержащего флюса не приведет к ухудшению экологической обстановки в районе проектируемого предприятия и к опасным условиям труда на территории завода вплоть до источника выброса нового загрязняющего вещества.



Рисунок 4.11 – Схема рассеивания ортобората кальция для условий промышленного производства в ТОО «ANSA Silicon»
Для отходящих от РТП газов предусмотрено обеспыливание в рукавных фильтрах (с эффективностью очистки от пыли 99,9 %) с дальнейшим отводом через 2 дымовые трубы высотой 45 м и диаметром 3,6 м. В проекте планируется к использованию современная система пылегазоочистки от компании «RgCon» (Индия) с отрицательным давлением в фильтрующем рукаве. Схема системы пылегазоочистки представлена на рисунке 4.12.



Рисунок 4.12 – Схема системы пылегазоочистки проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon»

# 4.5 Испытания выплавки MG-Si в электродуговой печи с угольными электродами со сквозными осевыми отверстиями

К мероприятиям, направленным на повышение эффективности выплавки MG-Si в РТП, также можно отнести стабилизацию электрического режима работы печи со снижением удельного расхода электроэнергии. В связи с этим нами совместно с представителями в TOO «Tau-Ken Temir» были проведены опытные плавки на печи мощностью 30 MB<sup>-</sup>A [158].

Как правило, в качестве материала электродов печи используют графитированные электроды [29, 32]. Применение угольных электродов в процессе выплавки MG-Si вызывает опасение у технологов из-за их меньшей прочности. Между тем, угольные электроды производятся при значительно более мягких условиях обжига, чем графитированные. Это приводит к сокращению затрат на их производство, сокращению выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду и уменьшению «углеродного следа», что делает производство значительно более «зеленым». В этой связи угольные электроды дешевле графитовых электродов на 30–40 %. Если учитывать, что доля расходов на электроды в структуре себестоимости MG-Si составляет 15–25 %, то при замене графитированных электродов на угольные снижение себестоимости продукции может составить до 10 %, что может служить существенным конкурентным преимуществом. Все производители MG-Si в Китае используют угольные электроды, изготовленные по передовой технологии формовки вокруг вынимаемого стержня. Среди прочих причин также и этим объясняется высокая конкурентоспособность MG-Si китайского производства.

Технические параметры электродов со сквозным осевым отверстием компании «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.» (Китай) представлены в таблицах 4.11, 4.12.

Таблица 4.11 – Электрическая пропускная способность угольных электродов

	Марка	S	Марка G		
Диаметр, мм	Допустимая сила	Плотность	Допустимая сила	Плотность	
	тока, А	тока, А/см <sup>2</sup>	тока, А	тока, А/см <sup>2</sup>	
1272	73600	5,8	85100	6,7	

Габлица 4.12 – Технические х	рактеристики	угольных электродов
------------------------------	--------------	---------------------

Тип	Марка S	Марка G
Кажущаяся плотность, не <, г/см <sup>3</sup>	1,58	1,58
Удельное электрическое сопротивление, не >, мкОм м	35	30
Зольность, не >, %	4,5	4,0
Прочность на изгиб, не <, МПа	6,5	6,5
Коэффициент теплового расширения (при 20–520 °C), не > 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> при 20 °C	4,5	4,0

Для работы были приняты самые дешевые электроды марки S. На рисунке 4.13, *а* представлена фотография электродов, где отчетливо видно отверстие в торцевой части электрода, которое закрыто на глубину ~500 мм пробкой из дробленых отходов графитизации с добавлением связующего компонента. Эти пробки вставлены с обеих сторон отверстия только для того, чтобы исключить попадание внутрь электрода каких-либо инородных объектов. Механического усиления конструкции электрода эти пробки не создают, т.к. заполнение отверстия смесью неполное, а сама смесь имеет низкую механическую прочность. На рисунке 4.13, б показана опытная партия угольных электродов на складе кремниевого завода, подготовленная к испытаниям.



Рисунок 4.13 – Угольные электроды со сквозным осевым отверстием от «Hebei Orient Carbon Co., Ltd» (Китай): *a* – общий вид, *б* – на складе кремниевого завода ТОО «Tau-Ken Temir»

### Проведение испытаний по выплавке кремния

В условиях ТОО «Tau-Ken Temir» при выплавке MG-Si в трехэлектродных рудотермических печах мощностью 30 МВ А проведены опытные испытания предложенных угольных электродов диаметром 1272 мм от компании «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.», изготовленных по технологии формования тела электрода вокруг извлекаемого стержня. Опасения вызывали сквозные осевые отверстия в таких электродах, возникающие при извлечении стержня после формовки электрода. Это снижает механическую прочность, что может привести к обрыву рабочего конца электрода. В ходе испытаний поддерживали активную мощность печи ~19,5 МВт, а также интервал между обработками колошника печи ~30 мин, придерживаясь принципа сбалансированной плавки.

Сбалансированная плавка – это способ ведения рудотермической плавки, когда загрузка сырья в печь производится в соответствии с текущим значением активной мощности с учетом достигнутого (или желаемого к достижению в процессе оптимизации плавки) уровня удельного расхода электроэнергии и извлечения ценного компонента, и при недопущении резких изменений часового расхода шихты (если это не требуется при изменении активной мощности).

Расчет подачи сырья производили следующим образом. При принятом удельном расходе электроэнергии 12,5 МВт·ч/т товарного кремния (фракции 0–300 мм) производительность печи составит: 19,5/12,5 = 1,56 т/ч. Потребность в кварце: 1,56.60/28 = 3,3428 т/ч (при 100 %-ном  $\varepsilon_{si}$ ). Принимаем  $\varepsilon_{si}$  = 75 %, следовательно, подача кварца составит: 3,3428/0,75 = 4,457 т/ч. Состав шихты рассчитывали, принимая избыток углерода 1,05. Доля углерода, вносимого древесным углем, низкозольным углем и древесной щепой, 70, 25 и 5 %, соответственно.

Испытания электродов в условиях плавки прошли успешно. Исходные данные испытаний представлены в таблице 4.13, результаты – в таблице 4.14. Таблица 4.13 – Исходные параметры для проведения испытаний

	Средняя активная	Принимаемые значения для ра	Расчетная	
Неделя	мощность на печи,	Удельный расход электро-	ε <sub>Si</sub> ,	потребность
	МВт	энергии, МВт·ч/т	%	в кварце, т/ч
Контрольная	19,3	12,5	75	4,457
1	19,6	12,0	80	4,353
2	19,4	11,5	85	4,275
3	19,4	11,0	90	4,221
4	19,5	10,5	95	4,189

	n	v
$1 a0 \pi u \pi a 4 14 - 14$	Результаты	испытании
таолица п.т.	1 ogyndraidi	nenbrianni

	Расход	во время ис	спытаний	Технологические показатели процесса			оцесса
Неделя	Кварц,	Электро- энергия,	Элек-	Произве- дено	Esi, %	Уд. расход электроэнер-	Уд. рас- ход элек-
	Т	МВт∙ч	троды, т кремния, т		/	гии, MBт·ч/т	трода, т/т
Контр.	748,8	3275	25	222	63,53	14,752	0,113
1	731,3	3271	26	269	78,82	12,160	0,097
2	718,2	3277	27	282	84,14	11,621	0,096
3	709,1	3271	28	289	87,33	11,318	0,097
4	703,8	3273	28	292	88,91	11,209	0,096

Выявленные проблемы в ходе плавки были в переходном периоде из-за разницы коэффициентов теплового расширения угольного и графитового электродов (4,5<sup>·</sup>10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> и 3,4<sup>·</sup>10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, соответственно), наблюдалось ослабление ниппельного соединения на их стыке.

Как видно из представленных в таблице 4.14 данных, при использовании угольных электродов вместо традиционных графитовых удельный расход электроэнергии снизился на 21,52 % (в среднем). Снижение удельного расхода электродов (в среднем на 14,6 %) также способствует снижению себестоимости 1 т MG-Si.

Проведенные тестовые испытания показали, что применение угольных электродов со сквозным осевым отверстием полностью безопасно при выплавке MG-Si в рудотермических печах. Предположительно отсутствие проблем при использовании электродов с отверстием обеспечивается за счет того, что работа велась на базе принципа сбалансированной плавки. Также показано, что применение принципа сбалансированной плавки при производстве MG-Si способствует повышению  $\varepsilon_{Si}$  и снижению удельного расхода электроэнергии и угольного электрода.

#### 4.6 Выводы по главе 4

Были проведены укрупненно-лабораторные испытания в КарИУ по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А в двух вариантах: базовом (при использовании стандартной шихты, состоящей из кварца месторождения Актас, древесного угля, каменного угля, спецкокса, древесной шихты) и экспериментальном (с добавкой к стандартной шихте флюсов – колеманита и извести – для достижения требуемой основности для разжижения шлака подины). Основность полученного при плавке с добавлением флюсов шлака составила 0,63 при содержании оксида бора 1,07 %. При использовании колеманита в процессе плавки переход бора в MG-Si снизился на 17,94 %. Это связано, по нашему мнению, со снижением времени контакта накапливающегося на подине расплава шлака с жидким кремнием. Добавка борсодержащего флюса также обеспечило снижение расхода шихтовых материалов на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака. Переход железа в MG-Si из шихты остался практически на одном уровне: его содержание снизилось на 1,06 %. Печь работала стабильно, трудностей при выпуске кремниевого расплава не наблюдалось, при визуальном наблюдении было зафиксировано снижение количества пылегазовых выбросов.

Предварительная оценка экономического эффекта от применения борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si показала, что снижение себестоимости продукции за счет уменьшения расходных коэффициентов шихтовых материалов и графитового электрода составляет 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. При воспроизведении результатов, полученных в крупнолабораторной печи мощностью 250 кВ·A, ожидаемый годовой экономический эффект составляет для проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности предприятия 35 тыс. т MG-Si в год.

Проведенная экологическая оценка при выплавке MG-Si введения борсодержащих флюсов в сочетании с известью показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК. Следовательно, введение в состав шихты борсодержащего флюса в сочетании с известью не приведет к ухудшению экологической обстановки в районе проектируемого предприятия TOO «ANSA Silicon» и к недопустимым с точки зрения безопасности жизнедеятельности условий труда на территории завода.

150

По результатам проведенных исследований была рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов, способствующих разжижению печных шлаков и стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны (рисунок 4.14).

Нами также в ТОО «Tau-Ten Kemir» в трехэлектродных РТП мощностью 30 МВ А были проведены в мероприятия, направленные на повышение эффективности кремниевого производства: использование угольных электродов с диаметром 1272 мм от компании «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.» (Китай), изготовленных по технологии формования тела электрода вокруг извлекаемого стержня (вместо традиционных графитовых). Для более глубокой оценки эффективности использования в конструкции РТП дырчатых угольных электродов взамен графитированных при выплавке кремния необходимы длительные полупромышленные и промышленные испытания, что будет являться следующим этапом наших исследований.

По результатам проведенных исследований рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны.



Рисунок 4.14 – Технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены технологические решения при производстве MG-Si по улучшению выпуска кремниевого расплава из РТП за счет использования борсодержащих флюсов, способствующих снижению вязкости печных шлаков, и применения комбинированного рафинирования кремния – продувкой воздухом в сочетании с рафинирующими шлаками состава СаO-SiO<sub>2</sub> с литийсодержащими добавками.

1. Проведен анализ современного состояния производства MG-Si в рудотермических печах, который показал наличие проблемы выпуска кремниевого расплава ввиду ошлаковывания леточного отверстия и подины печи, в связи с чем поиск путей быстрого решения данной проблемы является актуальным для стабилизации технологического процесса в целом.

2. Проведен анализ теоретических расчетов (с применением моделей Урбена и Миллса) динамической вязкости шлаков и экспериментальных данных о структуре ряда составов шлаков, полученных методом рамановской спектроскопии. На основании полученных зависимостей определены области составов шлаков (с основностью CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61–0,63 и содержанием оксида бора  $\approx 1$  %), которые могут обеспечить решение проблемы ошлакования леточного отверстия печей при выпуске кремниевого расплава.

3. На основе проведенных экспериментальных исследований распределения бора в системе кремний-шлаковая система (CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) в восстановительных условиях, моделирующих процесс рудотермической плавки, было установлено, что процесс восстановления кремния из кремнезема не оказывает влияния на переход бора из кремниевого расплава в шлак. Определены значения  $L_B$  между MG-Si и шлаками в изучаемых системах в диапазоне от 2,277 до ~2,8 во всей жидкой области этих систем при 1873 К (1600 °C) в восстановительных условиях и времени выдержки 8–9 ч. Показано, что  $L_B$  между MG-Si и шлаком не зависит от состава шлака в системах CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub> и CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>. Что позволяет

рекомендовать на практике использовать в качестве флюса известняк вместо дорогостоящего доломита. Показано, что при увеличении содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаковой системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> возрастает основность шлака, что может привести на практике к снижению извлечения кремния.

4. Разработана компьютерная программа для экспресс-расчета коэффициента распределения бора между металлургическими фазами (MG-Si и шлаком) в восстановительных условиях.

5. По результатам проведенных испытаний в НАО «Карагандинский индустриальный университет» установлено влияние параметров комбинированного рафинирования кремниевого расплава (скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы и содержания оксида или фторида лития в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO<sub>2</sub>) на скорость удаления бора и его остаточное содержание в MG-Si. Результаты экспериментальных работ показали, что в оптимальных условиях рафинирования (при скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы 250–290 м/с и при добавке в рафинирующий шлак состава CaO-SiO<sub>2</sub> 3–5 % оксида или фторида лития) остаточное содержание бора в MG-Si снизилось с 20 ppm до ~ 0,2 ppm, что может позволить использование полученного очищенного продукта для целей солнечной энергетики без дополнительной очистки от бора.

6. По результатам экспериментальных исследований рекомендован состав рафинирующего шлака при комбинированной очистке кремниевого расплава от бора: CaO и SiO<sub>2</sub> в соотношении 1:1 с добавкой оксида или фторида лития в количестве 3–5 %. При этом продолжительность рафинирования составила 8–10 мин при кратности шлака по окончании продувки 40–50 % (400–500 г/кг кремния).

7. На основе анализа эксприментальных данных было дано описание предполагаемого механизма удаления бора из кремниевого расплава при комбинированной очистке (рафинирующим шлаком и продувкой воздухом).

8. Проведены укрупненно-лабораторные испытания в НАО «Карагандинский индустриальный университет» по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А с использованием борсодержащих флюсов и извести, которые продемонстрировали стабильную работу печи при выпуске кремниевого расплава. Основность полученного при плавке с добавлением флюсов шлака составила 0,63 при содержании оксида бора 1,07 %. Показано, что при использовании данных флюсов в процессе плавки поступление бора в MG-Si снизилось на 17,94 %. При этом расход шихтовых материалов снизился на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от скопившегося на подине вязкого шлака.

9. Произведен расчет условно-годовой экономии производственных расходов при использовании борсодержащего флюса при выплавке MG-Si, согласно которому она составила 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. Рассчитанный ожидаемый годовой экономический эффект для проектируемого кремниевого завода TOO «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) составил 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности 35 тыс. т MG-Si в год.

10. Проведена оценка экологических рисков при использовании борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si, которая показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарнозащитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК (для условий проектируемого предприятия TOO «ANSA Silicon»), что не приведет к ухудшению экологической обстановки в районе планируемого завода.

11. На основании проведенных исследований и теоретических расчетов была рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов, способствующих разжижению печных шлаков и стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава, и комбинированного рафинирования кремния от бора.

12. Проведены в ТОО «Tau-Ten Kemir» (г. Караганда) опытные испытания по выплавке MG-Si в электродуговой печи мощностью 30 MB<sup>·</sup>A, оснащенной вместо традиционных графитовых электродов угольными с диаметром 1272 мм (компании «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.», Китай) со сквозными осевыми отверстиями, которые показали тенденцию повышения эффективности кремниевого производства за счет снижения себестоимости и улучшения основных технологических показателей.

13. Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты, разработанная компьютерная программа для ЭВМ представляют научно-практический интерес для промышленного производства (имеется акт АО «Кремний») и используются в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлениям 22.03.02, 22.04.02 «Металлургия» (акт внедрения в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет») и 5В070900 «Металлургия» (акт о внедрении в учебный процесс НАО «Карагандинский индустриальный университет»), Приложение И.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сизяков, В.М. Стратегические задачи металлургического комплекса России / В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин // Цветные металлы. – 2016. – № 1. – С. 32–37.

2. Петренко, Е.С. Анализ состояния и перспективы развития горнометаллургической отрасли Казахстана / Е.С. Петренко, Е.А. Вечкинзова, А.К. Уразбеков // Экономические отношения. – 2019. – Т. 9. – № 4. – С. 2661–2676.

3. Анелькин, Н.И. Основные направления развития отечественной металлургии в разрезе мировых тенденций / Н.И. Анелькин, А.В. Манцевич, Д.Г. Войтеховский, С.А. Мозгов // Литье и металлургия. – 2023. – № 2. – С. 31–44.

4. Modern technologies and innovations in metallurgy / Patriot-nrg, 2021. URL: https://patriot-nrg.com/en/content/modern-technologies-and-innovationsmetallurgy (дата обращения 11.03.2024)

5. Марукович, Е.И. Состояние и перспектива развития мировой металлургии / Е.И. Марукович // Литье и металлургия. – 2008. – № 3. – С. 56–64.

6. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839 «Об утверждении Стратегии развития черной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года и Стратегии развития цветной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года»

7. Утегулова, Б.С. Модернизация металлургической отрасли республики Казахстан в условиях глобализации / Б.С. Утегулова // Проблемы современной экономики. – 2015. – № 2(54). – С. 289–291.

8. Schei, A. Production of high silicon alloys / A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit – Trondheim : Tapir, 1998. – 363 p.

9. Гасик, М.И. Электротермия кремния / М.И. Гасик, М.М. Гасик. – Днепропетровск : Национальная металлургическая академия Украины, 2011. – 487 с.

10. Gasik, M. Handbook of ferroalloys: theory and technology / M. Gasik. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2013. – 536 p.

11. Немчинова, Н.В. Физикохимия и карботермия кремния: учебн. пособие / Н.В. Немчинова. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2017. – 287 с.

12. Некрасов, А.В. Перспективы рынка поликристаллического кремния / А.В. Некрасов, А.В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 17. – № 4. – С. 233–239.

13. Рожихина, И.Д. Ферросплавное производство: состояние и тенденции развития в мире и России / И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, К.С. Ёлкин, М.А. Голодова // «Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2019»: труды XXI Междунар. научно-практич. конф. (г. Новокузнецк, 23-24 ноября 2019 г.). – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2019. – Ч. 1. – С. 20–32.

14. Романов, В.С. Обзор рынка кремния / В.С. Романов, В.П. Ерёмин // XV Конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диа-

гностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМ-НИЙ–2024»: тезисы докладов (г. Иркутск, 15–20 июля 2024 г.). – Иркутск: Издво Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2024. – С. 59.

15. https://kazsilicon.com/

16. https://tks-temir.kz/

17. Beiseyev, O.B. Aktas quartz in Central Kazakhstan is important raw for the production of Hi-Tech products / O.B. Beiseyev, A.M. Zayed // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – № 5. – С. 13–15.

18. Сафонов, А.А. Анализ возможного использования углей месторождения Шубарколь при выплавке технического кремния / А.А. Сафонов, А.Д. Маусымбаева, В.С. Портнов, В.И. Парафилов, С.В. Коробко // Уголь. – 2019. – № 2(1115). – С. 68–72.

19. Ким, В.А. Новые виды углеродистых восстановителей для выплавки технического кремния / В.А. Ким // Сталь. – 2017. – № 2. – С. 25–27.

20. Пат. КZ (13) В (11) № 23615, Республика Казахстан, МПК С10В 57/00, С10В 55/00. Карбонизат «Рексил» восстановитель для выплавки кристаллического кремния / В.А. Ким, В.Д. Щебентовсикий; заявитель и патентообладатель В.А. Ким, В.Д. Щебентовсикий: № 2010/0073.1; заявл. 20.01.2010; опубл. 15.12.2010. Бюл. № 12.

21. Ульева, Г.А. Исследование-химических свойств специальных видов кокса и его применение для выплавки высококремнистых сплавов : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / Г.А. Ульева. – Екатеринбург, 2013. – 24 с.

22. https://tks.kz/ru/privatizacia/

23. https://lyubimiigorod.ru/pavlodar/news/14644472

24. https://rusal.ru/clients/catalog/kremniy/

25. Ёлкин, Д.К. Минеральная сырьевая база для производства металлического кремния / Д.К. Ёлкин, Д.В. Дресвянский, А.А. Молявко // Цветные металлы и минералы 2014: сборник докл. 6-го Междунар. Конгресса (г. Красноярск, 15-18 сент. 2014 г.). – Красноярск, 2014. – С. 186–188.

26. Аюржанаева, Д.Ц. Вещественный состав и генетические особенности формирования Черемшанского месторождения кремнеземного сырья : дис... канд. геол.-минер. наук: 25.00.11 / Д.Ц. Аюржанаева. – Улан-Удэ, 2013. – 124 с.

27. Попов, А.А. Кварцевое сырье для производства кристаллического кремния / А.А. Попов, Н.В. Немчинова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 24–26 апреля 2019 г.). – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2019. – С. 39–53.

28. Шишкин, Г.А. Исследования свойств и возможности использования кварцита фракции 0-20 мм Черемшанского месторождения / Г.А. Шишкин, А.А. Марченко, Н.А. Иванов, В.В. Кондратьев, С.С. Колесников // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2012. – № 8(67) – С. 78–85.

29. Попов, С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах / С.И. Попов. – Иркутск : ЗАО «Кремний», 2004. – 237 с.

30. Немчинова, Н.В. Свойства углеродистых восстановителей при производстве кремния / Н.В. Немчинова, Т.С. Минеева, М.С. Леонова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. (г. Иркутск, 24–25 апреля 2012 г.). – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012. – С. 63–65.

31. Немчинова, Н.В. Современные тенденции применения углеродных материалов в производстве металлургического кремния / Н.В. Немчинова, А.В. Плакущий, В.С. Коршунов // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы XIII Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 19–20 апреля 2023 г.). – Иркутск: Издво ИРНИТУ, 2023. – С. 28–32.

32. Архипов, С.В. Технология выплавки технического кремния / С.В. Архипов, О.М. Катков, Е.А. Руш [и др.] / под ред. О. М. Каткова. – Иркутск : ЗАО «Кремний», 1999. – 245 с.

33. Ringdalen, E. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions / E. Ringdalen, M. Tangstad // International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium (Orlando, 11–15 March 2012). – Orlando, 2012. – P. 195–203.

34. Немчинова, Н.В. Развитие теории и практики получения кремния высокой чистоты карботермическим способом : дис... д-ра техн. наук: 05.16.02 / Н.В. Немчинова. – Иркутск, 2010. – 365 с.

35. Зельберг, Б.И. Теория и практика восстановительной электроплавки кремния / Б.И. Зельберг, А.Е. Черных, В.Ф. Вексельберг, Д.З. Баймашев, А.И. Гринберг, А.В. Скорняков, А.Р. Школьников. – СПб. : МАНЭБ, 2001. – 450 с.

36. Немчинова, Н.В. Технологический процесс выплавки технического кремния / Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, А.А. Тютрин, А.А. Ильин, К.И. Жидков, Г.А. Ломтиков // Молодежный вестник ИрГТУ – 2024. – Т. 14. – № 2. – С. 364–372.

37. Немчинова, Н.В. Исследование шлаков пирометаллургии кремния / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Т.А. Бузикова // Журн. СФУ. Техника и технологии. – 2015. – Т. 8. – № 4. – С. 457–467.

38. Рожихина, И.Д. Исследование основных характеристик шлаков рафинирования кристаллического кремния / И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, И.Е. Ходосов, К.С. Ёлкин // Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2019: труды XXI Междунар. научно-практич. конф. (г. Новокузнецк, 23-24 ноября 2019 г.). – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2019. – Ч. 1. – С. 66–72.

39. Zobnin, N.N., Baisanov SO, Baisanov AS, Musin AM. Effect of silicon oxide reduction operational aspects on material and heat flow ratio in ore-thermal furnace / N.N. Zobnin, S.O. Baisanov, A.S. Baisanov, A.M. Musin // Proceedings of Irkutsk State Technical University. – 2020. – Vol. 24. – No. 2(151). – P. 444–459. 40. Рагулина, Р.И. Электротермия кремния и силумина / Р.И. Рагулина, Б.И. Емлин. – М. : Металлургия, 1972. – 239 с.

41. Немчинова, Н.В. Металлографическое исследование рафинированного технического кремния / Н.В. Немчинова, Е.А. Гусева, М.В. Константинова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 5(45). – С. 207–211.

42. Немчинова, Н.В. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства / Н.В. Немчинова, Т.А. Бузикова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2017. – № 1. – С. 31–39.

43. Nemchinova, N.V. Formation of impurity inclusions in silicon when smelting in ore-thermal furnaces / N.V. Nemchinova, V.V. Hoang, A.A. Tyutrin // IOP conference series: materials science and engineering. – 2020. – Vol. 969. – No. 1. – P. 012038.

44. Хоанг, В.В. Переработка рафинированного шлака кремниевого производства с получением Al-Si сплавов : дис... канд. техн. наук: 2.6.2 / В.В. Хоанг. – Иркутск, 2023. – 172 с.

45. Немчинова, Н.В. Шлаки кремниевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Хоанг, К.И. Жидков // Международный научноисследовательский журнал. – 2022. – № 11(125). – URL: https://researchjournal.org/archive/11-125-2022-november/10.23670/IRJ.2022.125.3 (дата обращения: 17.11.2023).

46. Изучение физико-химических основ рафинирования металлургического кремния для последующего его использования в солнечной энергетике: заключительный отчет о НИР // ИрГТУ, рук.: В.Э. Клёц, исполн.: Н.В. Немчинова [и др.]. – Иркутск, 2007. – 267 с. – № РНП 2.1.2.2382. – Инв. № 0220.0800897.

47. Минеев, Г.Г. Теория металлургических процессов: учебник / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучков, Е.В. Зелинская. – Иркутск : Изд-во ИГТУ, 2010. – 522 с.

48. Popov, I. Feasibility of using aegirine concentrate as a complex flux in copper metallurgy / I. Popov, Y. Mitrofanov, S.M. Ustinov // Metallurgist. – 2012. – Vol. 56. – P. 64–70.

49. Попов, Д.А. Флюсы для производства алюминиевых сплавов / Д.А. Попов, С.И. Пентюхин, В.О. Соснов, А.В. Трапезников // Металлургия машиностроения. – 2016. – № 5. – С. 15–19.

50. Abdeyazdan, H. The effect of  $CaF_2$  content in hot metal pretreatment flux based on lime / H. Abdeyazdan, H. Edris, M.H. Abbasi // International Journal of IS-SI. – 2011. – Vol. 8. – No. 2. – P. 5–8.

51. Ракипов, Д.Ф. Физико-химические основы и технология переплава алюминиевого лома и сплавов в среде расплавленных хлоридов / Д.Ф. Ракипов, Н.М. Бардин, В.П. Жуков. – Екатеринбург : Изд. дом «ИздатНаукаСервис», 2009. – 194 с.

52. Жеребцов, С.Н. Особенности физико-химических свойств флюсов, используемых в технологиях электрошлакового переплава / С.Н. Жеребцов, Е.А. Чернышов // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. – 2016. – № 1(112). – С. 228–235.

53. Жучков, В.И. Перспективы использования бора в металлургии. Сообщение 1 / В.И. Жучков, О.В. Заякин, А.А. Акбердин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 7. – С. 471–476.

54. Жучков, В.И. Перспективы использования бора в металлургии. Сообщение 2 / В.И. Жучков, О.В. Заякин, А.А. Акбердин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 9. – С. 660–668.

55. Рысс, М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс. – М. : Металлур-гия, 1985. – 346 с.

56. Гасик, М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – Днепропетровск : ГНПП «Системные технологии», 2005. – 454 с.

57. Shen, X.P. Effect of boron on the microstructure and tensile properties of dual phase steel / X.P. Shen, R. Priestner // Metallurgical Transactions A. -1990. - Vol. 21. - P. 2547–2553.

58. Парусов, В.В. Новое применение бора в металлургии / В.В. Парусов, А.Б. Сычков, И.В. Деревянченко, М.А. Жигарев // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2005. – № 1(9). – С. 15–17.

59. Komenda, J. Interaction of carbon, titanium, and boron in micro-alloy steels and its effect on hot ductility / J. Komenda, C. Luo, J. Lönnqvist // Alloys. – 2022. – No. 1. – P. 133–148.

60. Aydogdu, Y. The effects of boron addition on the magnetic and mechanical properties of NiMnSn shape memory alloys / Y. Aydogdu, A.S. Turabi, A. Aydogdu, M. Kok, Z.D. Yakinci, H.E. Karaca // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Vol. 126. – P. 399–406.

61. Bai, J. Effect of boron addition on the precipitation behavior of S31254 / J. Bai, Y. Cui, J. Wang, N. Dong, M.S. Qurashi, H. Wei, et al. // Metals. -2018.  $-N_{2}$  8. -P. 497.

62. Юшина, Т.И. Современное состояние и перспективы освоения месторождений различных борсодержащих руд / Т.И. Юшина, В.Н. Лыгач, Р.Н. Моисеева // Горный информационно-аналитический вестник (научно-технический журнал). – 2014. – № С1. – С. 497–514.

63. Обзор рынка бора, боропродуктов и борной кислоты в России и мире. 8-е изд. – М. : ООО «ИГ «Инфомайн», 2018. – 125 с.

64. Helvacı, C. Occurrence of rare borate minerals: Veatchite-A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposits, Turkey / C. Helvacı // Mineral. Deposita. – 1984. – Vol. 19. – P. 217–226.

65. Gündogdu, M.N. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kirka Neogene lacustrine basins, Western Turkey / M.N. Gündogdu, H. Yalçin, A. Temel // Mineral. Deposita. – 1996. – Vol. 31. – P. 492–513.

66. Koç, Ş. Geochemistry of Kestelek colemanite deposit, Bursa, Turkey / Ş. Koç, Ö. Kavrazlı, İ. Koçak // Journal Earth Science. – 2017. – Vol. 28. – Iss. 1. – P. 63–77.

67. Апробация технологии выплавки технического кремния с применением брикетированной смеси на основе микрокремнезема и отсевов углеродистого восстановителя: отчет о НИР // КарИУ, рук. А.Х. Нурумгалиев, исполн.: Б.А. Жаутиков, А.С. Ким, А.А. Айкеева, Н.Н. Зобнин [и др.]. – Темиртау, 2019. – 67 с. – № 276611/2019/1 от 24.04.2019 г.

68. Пеков, И.В. Индерское месторождение бора и его минералы / И.В. Пеков, Д.В. Абрамов // Мир камня. – 1993. – № 1. – С. 8–13.

69. Цыпин, Е.Ф. Информационные методы обогащения полезных ископаемых: учебн. пособие / Е.Ф. Цыпин. – Екатеринбург : УГГУ, 2015. – 206 с.

70. Патеюк, С.А. Научное обоснование применения флотационного реагента-собирателя – олеилсаркозината натрия для повышения технологических показателей переработки отходов производства борной кислоты : автореф. дис... канд. техн. наук: 25.00.13 / С.А. Патеюк. – Чита, 2022. – 26 с.

71. Лисицын, А.Е. Бор / А.Е. Лисицын, Р.Н. Моисеева. Минеральное сырье: Справочник. Министерство природных ресурсов РФ. – М. : АОЗТ «ГЕО-ИНФОРММАРК», 1997. – 46 с.

72. Акбердин, А.А. Влияние В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> на вязкость шлаков системы CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.А. Акбердин, Г.М. Киреева, И.А. Медведовская // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С. 55–56.

73. Юрьев, Б.П. Разработка технологии по использованию боратовой руды при получении железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, В.А. Дудко // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2019. – Т. 75. – № 2. – С. 198–205.

74. Акбердин, А.А. Разработка и промышленные испытания технологии производства легированных бором железорудных окатышей / А.А. Акбердин, А.С. Ким, К.З. Сарекенов // Известия Евразийского университета. – 2000. – № 1(1). – С. 69–78.

75. Акбердин, А.А. Резервы доменного процесса для производства высококачественного стального проката / А.А. Акбердин, А.С. Ким // Научнотехнический прогресс в металлургии: труды Междунар. конф. (г. Темиртау, 29–30 сентября 2005 г.). – Темиртау, 2005. – С. 148–156.

76. Утков, В.А. Высокоосновной агломерат / В.А. Утков. – М. : Металлур-гия, 1977. – 156 с.

77. Пат. КZ (С)(11) № 4468, Республика Казахстан, МПК С22В 1/16. Способ производства агломерата / А.А. Акбердин, А.С. Ким, А.М. Миронович, А.В. Малыгин, Г.С. Викулов, Ю.А. Кабанов, В.К. Головкин, Н.Л. Леонидович; заявитель и патентообладатель: Химико-металлургический институт Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. № 1740462(SU); заявл. 06.06.1989; опубл.14.03.1997. Бюл. № 1.

78. Акбердин, А.А. Доменная плавка на борсодержащих шлаках / А.А. Акбердин, А.С. Ким // Теория и практика производства чугуна: труды междунар. научн-практич. конф., посвящ. 70-летию КГГМК «Криворожсталь». – Кривой Рог, 2004. – С. 146–149.

79. Тлеугабулов, Б.С. Совершенствование шлакового режима доменной плавки за счет использования добавок : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / Б.С. Тлеугабулов. – Екатеринбург, 2010. – 24 с.

80. Тлеугабулов, Б.С. Применение борсодержащих добавок в агломерации и доменной плавке титаномагнетитов / Б.С. Тлеугабулов // Вестник УГТУ-УПИ. – 2006. – № 4(75). – С. 120–124.

81. Ким, А.С. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей / А.С. Ким, А.А. Акбердин, Р.Б. Султангазиев, Г.М. Киреева // Металлург. – 2018. – № 1. – С. 40–44.

82. Пат. КZ (13)А4(11) № 30964, Республика Казахстан, МПК С21С 7/00. Шлаковая смесь для обработки стали в ковше / А.А. Бабенко, В.И. Жучков, Е.Н. Селиванов, А.В. Сычев, А.Н. Золин, А.А. Добромилов, Х.Ш. Кутдусова, А.И. Саврасов, А.С. Ким, А.А. Акбердин; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (RU); Акцио-нерное общество «АрселорМиттал Темиртау» (KZ). № RU 2138562; заявл. 28.07.2014; опубл.15.03.2016. Бюл. № 3.

83. Шартдинов, Р.Р. Влияние физико-химических характеристик шлаков аргонокислородного рафинирования на восстановление хрома, бора и десульфурацию нержавеющей стали : дис... канд. техн. наук: 2.6.2 / Р.Р. Шартдинов. – Екатеринбург, 2023. – 169 с.

84. Babenko, A.A. Effects of Basicity on the Phase Composition, Structure, Viscosity, and Crystallization Temperature of  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$  Slags / R.R. Babenko, A.G. Shartdinov // Metallurgist. – 2023. – Vol. 67. – P. 166–175.

85. Бабенко, А.А. Фундаментальные исследования физико-химических свойств экологически чистых бесфтористых шлаков и их использование в ковшевой металлургии стали / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, Е.В. Протопопов, А.Г. Уполовникова, А.Н. Сметанников // Известия вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 6. – С. 406–412.

86. Жучков, В.И. Применение бора и его соединений в металлургии / В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев, А.А. Акбердин, А.А. Бабенко, А.В. Сычев. – Новосибирск : Академиздат, 2018. – 156 с.

87. Кель, И.Н. Физико-химические исследования и разработка технологии получения комплексных борсодержащих ферросплавов : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / И.Н. Кель. – Екатеринбург, 2021. – 24 с.

88. Акбердин, А.А. Разработка технологии выплавки комплексного борсодержащего алюмокремниевого ферросплава / А.А. Акбердин, А.С. Ким, А.С. Орлов, Р.Б. Султангазиев // Труды университета. – 2023. – № 3(92). – С. 96–102.

89. Акбердин, А.А. Разработка технологии выплавки комплексного борсодержащего алюмокремниевого ферросплава / А.А. Акбердин, А.С. Ким, Л.Б. Толымбекова, Р.Б. Султангазиев // Металлург. – 2023. – № 6. – С. 29–34.

90. Ефимец, А.М. Разработка и промышленное освоение электротермического способа производства ферросилиция с использованием боратовых руд : дис. ...канд. техн. наук: 05.16.02 / А.М. Ефимец. – Караганда, 2003. – 116 с.

91. Ефимец, А.М. Разработка и промышленное освоение технологии производства ферросилиция в руднотермических печах на борсодержащих шлаках / А.М. Ефимец, А.А. Акбердин, А.С. Ким // Труды Карагандинского государственного университета. – 1999. – № 5. – С. 65–68.

92. Акбердин, А.А. Исследование кинетики взаимодействия карбида кремния с расплавленным шлаком производств ферросилиция / А.А. Акбердин, А.С. Ким, Р.Б. Султангазиев // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21. – № 9. – С. 191–200.

93. Пат. КZ С(11) № 4476, Республика Казахстан, МПК С22С 33/04. Способ производства высокоуглеродистого феррохрома / А.А. Акбердин, В.А. Матвиенко, А.А. Иванов, А.С. Ким, Г.М. Киреева, Г.Д. Тимофеев, О.Е. Привалов, В.Г. Замыслов; заявитель и патентообладатель: Химико-металлургический институт Национального Центра по комплексной перера-ботке минерального сырья Республики Казахстан. № 1716807 (SU); заявл. 25.09.89; опубл. 14.03.1997. Бюл. № 1.

94. Пат. № 2222629С2, Российская Федерация, МПК С22С 33/04. Способ выплавки рафинированного феррохрома / В.И. Гриненко, П.С. Петлюх, А.Б. Есенжулов, Б. Каванов, С.В. Сорокин, А.А. Бабенко, А.А. Грабеклис, Б.Л. Демин; заявитель и патентообладатель: ОАО «ТНК «КАЗХРОМ» (КZ). № 2002106995/02; заявл. 18.03.2002; опубл. 27.01.2004. Бюл. № 3.

95. Пат. КZ (13)В(11) № 24444, Республика Казахстан, МПК С22С 33/04 (2010.01). Способ выплавки рафинированного феррохрома / А.А. Грабеклис, Б.Л. Демин, А.А. Кольбаев, Б. Каванов, С.Н. Кайракбаев; заявитель и патентообладатель: акционерное общество «Транснациональная компания «Казхром». заявл. 25.05.2009; опубл. 15.08.2011. Бюл. № 8.

96. Инновационный пат. КZ (13)А4(11) № 20999, Республика Казахстан, МПК С21С 7/00 (2206.1). Способ получения силикомарганца / А.А. Акбердин, А.С. Ким, У.К. Конуров; заявитель и патентообладатель: дочернее государственное предприятие «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан. Заявл. 20.08.07; опубл. 16.03.2009. Бюл. № 3. 97. Сариев, О.Р. Выплавка высокоуглеродистого ферромарганца на высокоосновных шлаках / О.Р. Сариев, М.С. Досекенов, Б.С. Келаманов, А.М. Абдирашит // Комплексное использование минерального сырья. – 2020. – № 4(315). – С. 64–73.

98. Ким, А.С. Экспериментальные лабораторные исследования по разработке оптимальных технологических параметров выплавки борсодержащего силикохрома / А.С. Ким, А.А. Акбердин, Р.Б. Султангазиев, А.С. Орлов, Г.Х. Адамова // Труды университета. – 2022. – Т. 4(89). – С. 72–79.

99. Ким, А.С. Особенности выплавки ферросплавов с использованием боратовых руд / А.С. Ким // Сталь. – 2008. – № 8(38). – С. 664–667.

100. Головко, Ю.В. Распределение примесей в процессе роста монокристаллов кремния для солнечных элементов / Ю.В. Головко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 1/5(61). – С. 56–59.

101 Teixeira, L.A.V. Removal of boron from molten silicon using CaO–SiO<sub>2</sub> based slags / L.A.V. Teixeira, K. Morita // ISIJ International. – 2009. – Vol. 49. – Iss. 6. – P. 783–787.

102 Suzuki, K. Thermodynamics for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment / K. Suzuki, T. Sugiyama, K. Takano, N. Sano // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1990. – Vol. 54. – Iss. 2. – P. 168–172.

103.White, J.F. The thermodynamics of boron extraction from liquid silicon using SiO<sub>2</sub>–CaO–MgO slag treatment / J.F. White, C. Allertz, D. Sichen // International Journal of Materials Research. – 2013. – Vol. 104. – Iss. 3. – P. 229–234.

104. Fujiwara, H. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> fluxes / H. Fujiwara, L.J. Yuan, K. Miyata, E. Ichise, R. Otsuka // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1996. – Vol. 60. - Iss. 1. - P. 65–71.

105. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия: учебн. пособие для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М. : Химия, 1981. – 632 с.

106. Kowalski, M.: in Slag Atlas, M. Kowalski, P. Spencer, D. Neuschutz: 2nd ed., ed.V.D. Eisenhuttenleute. – Dusseldorf : Verlag Sthleisen GmbH, 2008. – P. 21–214.

107. Kline, J. A Raman Spectroscopic Study of the Structural Modifications Associated with the Addition of Calcium Oxide and Boron Oxide to Silica/ J. Kline, M. Tangstad, G. Tranell // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. – Vol. 46 B. – P. 62–73.

108. Kolesov, B.A. An Introduction to Raman spectroscopy / B.A. Kolesov. – Newcastle upon Tyne : Cambridge Scholars Publishing. – 2022. - 373 p.

109. Ferraro, J.R. Introductory Raman Spectroscopy / J.R. Ferraro, K. Nakamoto, Ch.W. Brown. – Elsevier,  $2003. - 2^{nd}$  edition. – 434 p.

110. Orlando, A. A comprehensive review on Raman spectroscopy applications / A. Orlando, F. Franceschini, C. Muscas, S. Pidkova, M. Bartoli, M. Rovere, et al. // Chemosensors. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 9. – P. 262.

111. Seifert, F.A. Structural similarity of glasses and melts relevant to petrological processes / F.A. Seifert, B.O. Mysen, D. Virgo // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Vol. 45. – No. 10. – P. 1879–1884.

112. Mills, K.C. The influence of structure on the physico-chemical properties of slags / K.C. Mills // ISIJ International. – 1993. – Vol. 33. – Iss. 1. – P. 148–155.

113. Mysen, B. Melt and Glass Structure: Basic Concepts / ed. B. Mysen, P. Richet // in: Silicate glasses and melts: properties and structure. – Amsterdam : Elsevier, 2005. - Vol. 10. - Ch. 4. - P. 101-130.

114. Duffy, J.A. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems / J.A. Duffy // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – Vol. 57. – Iss. 16. – P. 3961–3970.

115. Duffy, J.A. Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses / J.A. Duffy, M.D. Ingram // Journal of American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93. – Iss. 24. – P. 6448–6454.

116. Шабарова, Л.В. Расчетно-экспериментальная методика определения вязкости расплавов / Л.В. Шабарова, С.В. Сметанин, Г.Е. Снопатин, В.А. Шапошников // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. – № 5(1). – С. 147–151.

117. Лямкина, Н.С. Определение вязкости оксидных расплавов методом оседающего шарика по результатам цифровой обработки рентгенотелевизионных изображений : автореф. дис... канд. техн. наук: 02.00.04 / Н.С. Лямкина. – Екатеринбург, 2008. – 23 с.

118. Пат. № 2366925, Российская Федерация, МПК G01N 11/16. Способ бесконтактного измерения вязкости металлических расплавов и устройство для его осуществления / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, А.М. Поводатор; заявитель и патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ». № 2008106315/28; заявл. 18.02.2008; опубл. 10.09.2009. Бюл. № 25.

119. Urbain, G. Viscosity of Silicate Melts / G. Urbain, F. Cambier, M. Deletter, M.R. Anseau // Transactions and Journal of British Ceramics Society. – Vol. 80. – 1981. – No. 4. – P. 139–141.

120. Urbain, G. Viscosity estimation of slag / G. Urbain // Steel Research. – 1987. – Vol. 58. – No. 3. – P. 111–116.

121. Mills, K.C. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags / K.C. Mills, S. Sridhar // Ironmaking and Steelmaking. – 1999. – Vol. 26. – No. 4. – P. 262–268.

122. Kemmer, G.C. Nonlinear least-squares data fitting in Excel spreadsheets / G.C. Kemmer, S. Keller // Nature Protocols. – 2010. – Vol. 5. – No. 2. – P. 267–281.

123. Mysen, B.O. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses / B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. srrpBnrr // American Mineralogist. – 1982. – Vol. 67. – P. 686–696.

124. McMillan, P.A. Structural studies of silicate glasses and meltsapplications and limitations of Raman spectroscopy/ P. McMillan // American Mineralogist. – 1984. – Vol. 69. – Iss. 7-8. – P. 622–644.

125. McMillan, P.A. Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> / P. McMillan // American Mineralogist. – 1984. – Vol. 69. – Iss. 7-8. – P. 645–659.

126. Mysen, B.O. Relationships between silicate melt structure and petrologic processes / B.O. Mysen // Earth-Science Reviews. – 1990. – Vol. 27. – P. 281–365.

127. Tsunawaki, Y. Analysis of CaO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> glasses by Raman spectroscopy / Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hattori, A. Mituishi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1981. – Vol. 44. – P. 369–378.

128. Ильин, А.А. Изучение методом рамановской спектроскопии структурных превращений шлаковых систем выплавки кремния металла при их модификации оксидами бора и кальция / А.А. Ильин, И.А. Пикалова, Н.Н. Зобнин, Н.В. Немчинова // Перспективы развития, совершенствования и ав-томатизации высокотехнологичных производств: материалы XIV Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 24–26 апреля 2024 г.). – Иркутск: Изд-во ИР-НИТУ, 2024. – С. 54–57.

129. Jakobsson, L.K. Distribution of boron between silicon and CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags / L.K. Jakobsson, M. Tangstad // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2014. – Vol. 45. – P. 1644–1655.

130. Ahn, S.H. Distribution of calcium and aluminum between molten silicon and silica-rich CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags at 1823 K (1550 °C) / S.H. Ahn, L. Jakobsson, G. Tranell // Metallurgical and Materials Transactions B. -2017. - Vol. 48. - P. 308–316.

131. Свидетельство № 2024663922, Российская Федерация, Программа для расчета распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях / А.А. Ильин, Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, И.А. Пикалова, А.А. Тютрин, Г.А. Ломтиков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИрНИ-ТУ». № заявки 2024662136, заявл. 30.05.2024; опубл. 14.06.2024.

132. Kline, J. Structures of CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags and with the addition of  $B_2O_3$ : A Raman Spectroscopic Study: Doctoral Thesis / J. Kline // NTNU, Trondheim, 2013.

133. Ильин, А.А. Исследование распределения бора между кремнием и шлаками систем CaO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в восстановительных условиях / А.А. Ильин, И.А. Пикалова, Н.Н. Зобнин\_// iPolytech Journal. – 2024. – Т. 28. – № 2. – С. 371–385.

134. Wang, X.-G. Oxidizing refining process of metallurgical grade silicon / X.-G. Wang, W.-Zh. Ding, H. Shen, J.-J. Zhang // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2002. – Vol. 12. – Iss. 4 – P. 827–831.

135. Елисеев, И.А. Моделирование высокотемпературных процессов рафинирования высокочистого металлургического кремния как сырья для выращивания мультикремния для солнечной энергетики : дис... канд. техн. наук: 01.04.14 / И.А. Елисеев. – Улан-Удэ, 2005. – 118 с.

136. Елисеев, И. А. Разработка промышленной технологии удаления бора при рафинировании кремния / И.А. Елисеев, А.И. Непомнящих // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2013. – № 1(4). – С. 95–101.

137. Седых, И.М. Рафинирование жидкого кремния шлаком / И.М. Седых, О.М. Катков, В.П. Киселев // Цветная металлургия. – 1971. – № 16. – С. 33–39.

138. Седых, И.М. О рафинировании кремния синтетическим шлаком / И.М. Седых, О.М. Катков, В.П. Киселев // Цветные металлы. – 1978. – № 1. – С. 41–43.

139. Немчинова, Н.В. О способах рафинирования кремния / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Хоанг, Т.В. Будько // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2022. – Т. 12. – № 4. – С. 924–934.

140. Yin, Ch. Boron removal from molten silicon using sodium-based slags / Ch. Yin, B. Hu, X. Huang // IOP Publishing: Journal of Semiconductors. – 2011. – Vol. 32. – Iss. 9. – P. 092003.

141. Lei, Zh. Removal of boron from molten silicon using  $Na_2O$ -CaO-SiO<sub>2</sub> slags / Zh. Lei, Y. Tan, F.M. Xu, J. Li, H. Wang, Z. Gu // Separation Science and Technology. – 2013. – Vol. 48. – Iss. 7. – P 1140–1144.

142. Xia, Zh. Separation of boron from metallurgical grade silicon by a synthetic CaO-CaCl<sub>2</sub> slag treatment and Ar-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> gas blowing refining technique / Zh. Xia, J. Wu, W. Ma, L. Yun, K. Wei, Y.D. Kunming // Separation and Purification Technology. -2017. - Vol. 187. - P. 25–33.

143. Chen, H. reaction mechanism and kinetics of boron removal from molten silicon via CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> slag treatment and ammonia injection / H. Chen, X. Yuan, K. Morita, Y. Zhong, X. Ma, Zh. Chen, Ye Wang // Metallurgical and Materials Transactions. – 2019. – Vol. 50. – Iss. 5. – P. 2088–2094.

144. Ding, Zh. Latest progress in purification of metallurgical grade silicon by slag oxidizing refining / Zh. Ding, W. Ma, K. Wei, J.J. Wu, Y. Bin, D. Yongnian // Journal of Vacuum Science and Technology. – 2013. – Vol. 33. – Iss. 2. – P. 185–191.

145. Al-khazraji, R. Application of slag refining technique to metallurgical grade silicon purification process: A review / R. Al-khazraji, Y. Li, L. Zhang // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25. – Iss. 2. – P. 364–370.

146. Гучетль, Р.И. Экспериментальное изучение очистки кремния от бора с использованием плазменного нагрева / Р.И. Гучетль, А.А. Кравцов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2009. – № 4. – С. 18–20.

147. Pat. CA2667999A1, Canada. C01B 33/037 (2006.1). Method for purification of silicon, silicon, and solar cell / M. Yamada, K. Hatayama, Publ. 2008-03-27.

148. Абдюханов, И. М. Разработка основ технологии производства металлургического кремния повышенной чистоты для наземной фотоэнергетики / И. М. Абдюханов // Рос. химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 5–6. – С. 107–111.

149. Nakamura N. / N. Nakamura, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Yuge, Y. Kato, F. Aratani // Proc. of 2-nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Vienna, 1998). – Vienna, 1998. – P. 1193–1198.

150. Национальный стандарт Республики Казахстан «Кремний металлургический. Технические условия», СТ РК 2662-2015. – Астана: Комитет технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (Госстандарт), 2015. – 27 с.

151. Ding, Zh. Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag / Zh. Ding, W. Ma, K. Wei, J.J. Wu, Zh. Yang, K. Xie // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 35. – Iss. 18-19. – P. 2708–2712.

152. Зайцев, А.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. III. Термодинамические свойства расплавов CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.И. Зайцев, А.Д. Литвина, Н.П. Лякишев, Б.М. Могутнов // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 12. – С. 1489–1499.

153. Черных, А.Е. Производство кремния / А.Е. Черных, Б.И. Зельберг. – Иркутск : Изд-во «МАНЭБ», 2004. – 255 с.

154. Johnston, M.D. Distribution of impurity elements in slag–silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications / M.D. Johnston, M. Barati // Solar Energy Materials. Solar Cells. – 2010. – Vol. 94. – Iss. 12. – P. 2085–2090.

155. Ленский М. А. Общая химическая технология: учебн. пособие. – Барнаул : АлтГТУ, 2022. – 186 с.

156. Ilin, A.A. Distribution of Iron and Boron Between Silicon Metal Smelting Products in Industrial SAF using Borate Fluxes / A.A. Ilin, N.N. Zobnin, I.A. Pikalova, N.V. Nemchinova // Silicon. – 2024. – Vol. 16. – P. 3085–3092.

157. Лизункин, В.М. Рентгенорадиометрическая сепарация-перспективное направление повышения эффективности разработки месторождений полезных ископаемых / В.М. Лизункин, С.А. Царев, Ю.О. Фёдоров // Вестник ЧитГУ. – 2009. – № 3(54). – С. 12–18.

158. Ilin, A.A. Know-How of the Effective Use of Carbon Electrodes with a through Axial Hole in the Smelting of Silicon Metal / A.A. Ilin, A.S. Yerzhanov, N.N. Zobnin, N.V. Nemchinova, V.I. Romanov // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14(18). – P. 8346.

Прил	ожен	ие	А. Марки	рафинирован	ного кремния АО	«Кре	мний»
Таблица	A.1	_	Кремний	технический	рафинированный	(ТУ	1711-004-
49421724	-2024	4)					

Monwo	Массовая доля, %				
марка	Si ya wayaa		Примеси, %, не бол	iee	
кремния	SI, He Mehee	Fe	Al	Ca	
1	2	3	4	5	
2001	99,5	0,20	не регламентируется	0,010	
2201	99,5	0,20	0,20	0,010	
2002	99,5	0,20	не регламентируется	0,020	
2202	99,5	0,20	0,20	0,020	
2501	99,3	0,25	не регламентируется	0,010	
25301	99,3	0,25	0,30	0,010	
2502	99,3	0,25	не регламентируется	0,020	
25302	99,3	0,25	0,30	0,020	
3001	99,3	0,30	не регламентируется	0,010	
3002	99,3	0,30	не регламентируется	0,020	
3003	99,3	0,30	не регламентируется	0,030	
3501	99,3	0,35	не регламентируется	0,010	
3502	99,3	0,35	не регламентируется	0,020	
352503	99,2	0,35	0,25	0,030	
3301	99,3	0,30	0,30	0,010	
3302	99,3	0,30	0,30	0,020	
3303	99,3	0,30	0,30	0,030	
331	99,2	0,30	0,30	0,10	
4001	99,1	0,40	не регламентируется	0,010	
4002	99,1	0,40	не регламентируется	0,020	
4003	99,1	0,40	не регламентируется	0,030	
4101	99,0	0,41	не регламентируется	0,010	
4102	99,0	0,41	не регламентируется	0,020	
4103	99,0	0,41	не регламентируется	0,030	
4201	99,0	0,42	не регламентируется	0,010	
4202	99,0	0,42	не регламентируется	0,020	
4203	99,0	0,42	не регламентируется	0,030	
4301	99,0	0,43	не регламентируется	0,010	
4302	99,0	0,43	не регламентируется	0,020	
4303	99,0	0,43	не регламентируется	0,030	
4401	99,1	0,44	не регламентируется	0,010	
4402	99,1	0,44	не регламентируется	0,020	
4403	99,1	0,44	не регламентируется	0,03	
4501	99,1	0,45	не регламентируется	0,010	
421	99,0	0,40	0,20	0,10	
441	99,0	0,40	0,40	0,10	
443	98,9	0,40	0,40	0,30	
434	98,9	0,40	0,30	0,40	
5001	98,9	0,50	0,50	0,010	
5002	98,9	0,50	0,50	0,02	

Продолжение таблицы А.1						
1	2	3	4	5		
5003	98,9	0,50	0,50	0,03		
5503	98,9	0,50	0,50	0,03		
551	98,9	0,50	0,50	0,10		
553	98,7	0,50	0,50	0,30		
554	98,6	0,50	0,50	0,40		
665	98,4	0,60	0,60	0,50		
7001	98,6	0,70	не регламентируется	0,010		
751	98,6	0,70	0,50	0,10		
776	98,0	0,70	0,70	0,60		
868	97,8	0,80	0,60	0,80		
951	98,4	0,90	0,50	0,10		
1078	97,5	1,00	0,70	0,80		
10610	97,4	1,00	0,60	1,00		
1551	97,8	1,50	0,50	0,10		
15715	96,3	1,50	0,70	1,50		

Π Λ 1 ~

## Приложение Б. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ



## Приложение В. Акт лабораторных испытаний по комбинированному рафинированию кремниевого расплава



АКТ о проведении лабораторных испытаний

Настоящий акт составлен в том, что в условиях лаборатории Некоммерческого акционерного общества «Карагандинский индустриальный университет» были проведены опытные испытания распределения бора между кремнием и шлаковыми CaO–SiO<sub>2</sub>, CaO–SiO<sub>2</sub>–Li<sub>2</sub>O, шлако-солевой CaO–SiO<sub>2</sub>–LiF системами в окислительных условиях при продувке воздухом смеси расплавов.

В качестве объекта исследования применялись модельные шлаки и сплавы на основе кремния с содержанием бора в кремнии и шлаковых системах в исходном состоянии 22 и 2 ppm(w) соответственно. Суть проведенных экспериментов состояла в том, гетерогенная смесь шлаковых, шлако-солевых и кремниевых расплавов при температуре 1600°С продувалась воздухом при различных скоростях воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы.

Для проведения лабораторных испытаний была использована экспериментальная установка для моделирования процесса окислительной продувки расплава кремния в присутствии рафинирующего шлака.

В ходе испытаний были улучшены ключевые показатели удаления бора из технического кремния. Так была снижена остаточная концентрация бора с 1,5-2,0 ppm до 0,2 ppm, что позволяет использовать данный кремний для целей солнечной энергетики без дополнительной очистки от бора. Также снижено время удаления бора с 3-4 часов до 8-10 минут, что уже допустимо для использования в промышленных условиях. Указанный результат достигнут при меньшей кратности шлака после продувки - 40-50% против 300-400%. Данных результатов удалось достичь за счёт увеличения скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы со 145-150 м/с до 250-290 м/с и при содержании оксида лития или фторида лития на уровне 3-5%. На основе проведённых исследований предложен механизм удаления бора в процессе окислительной продувки.

Заведующий кафедрой «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», доктор PhD

Доцент кафедры «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», к.т.н.

Научный сотрудник НАО «КарИУ»

<u>6</u> 350

Ержанов А.С.

Зобнин Н.Н.

Ильин А.А.

## Приложение Г. Виды примесных пород Актаского месторождения кварца









Рисунок Г.1 – Примесные породы кварца: *а* – «черный», *б* – «железистый», *в* – гранит, *г* – «рубиновый», *д* – «бордовый», *е* – основная масса кварца.

## Приложение Д. Сертификат на колеманит (Турция)

## .Ω etiproducts

#### ООО «Этипродактс»

Москва, 121170, ул. Кульнева д. 3, стр. 1, ИНН 7743553181, КПП 773001001, Тел: (+7 495) 739-58-64, Факс: (+7 495) 739-58-65, e-mail: info@etiproducts.ru, www.etiproducts.ru

#### СЕРТИФИКАТ КАЧЕСТВА 2011

Дата и номер лабораторного анализа: 28.03.2011 Номер партин 228 Продукт: Молотый колеманит Отгружен на T-х «Сибирский 2129» 18.03.2011

Грузовая Таможенная Декларация № 10313010/290311/0000805/3

#### НАИМЕНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

#### : Ground Colemanite<sup>®</sup>(молотый колеманит) : Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(2CaO.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O)

Элементы	Единицы	Макенмум	Минимум	Среднее значение	Классификания
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	40,50	39,50	40.09	Coomsemenses
Na <sub>2</sub> O	%	0,35		0.10	Coomsememoryen
CaO	%	28,00	26,00	27.04	Coomaememeyem
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,08		0.06	Coomsememoyem
SiO <sub>2</sub>	%	6,50	4,00	5,32	Coomsememoyem
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,40		0,19	Coomgememeyem
SrO	%	1,50		1.13	Coomsememoyen
MgO	%	3,00		2.63	Coomsementerson
SO4	%	0,60		0.273	Coomgememovem
As	%	0,0035		0,0032	Coomsemcmsyem
L.O.I.	9/0	24.60		24.05	1.0
Влажность	0/0	1.00		24,05	Coomsemcmsyem
Насыпная плотность	(гр/см <sup>3</sup> )	1,00	0,8	0,23	Coomsemcmsyem

#### ОСТАТОК НА СИТЕ:

Размер	Единицы	Максимум	MUHHMYM	Спетнее значение	Fanonsharmon
+600	1170 0/	0.07		opennee masterine	классификация
	µ111 70	0,02		0,00	Coomsemcmevem
+250	μm %	0,50		0.02	Comment
-75	μm %	92,00	82.00	87 34 STORE	C bomsememeyem
-45	μm %	80,00	70,00	71.653	Coonservem

Производитеь Главное Управление Эти Маден, ТУРЦИЯ.

Молотый колеманит в бит-бэгах по 1 т



## Приложение Е. Акт укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке MG-Si с применением борсодержащего флюса



о проведении укрупненно-лабораторных испытаний

Настоящий акт составлен в том, что в условиях лаборатории Некоммерческого акционерного общества «Карагандинский индустриальный университет» были проведены опытные испытания выплавки технического кремния с применением боратовых руд.

Объектом испытаний являлась технология производства технического кремния с добавлением борсодержащих оксидных и оксидгалогенных систем.

Для проведения укрупненно-лабораторных испытаний выплавки технического кремния с применением в качестве разжижающего шлак флюса борсодержащих материалов использовали одноэлектродную дуговую печь с токопроводящей подиной.

В базовом варианте проводили плавку кремния без использования боратового флюса, а экспериментальном варианте с применением флюса. В исследовании использовались борсодержащие материалы (колеманит) фирмы "Eti maden" (Турция), предоставленные Ab Etiproducts Oy (Финляндия).

В ходе испытаний установлено, что энергия вторичного характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) для бора, содержащегося в исходном сырье - 3,1 кэВ. Установлена корреляция между интенсивностью импульсов ХРИ и концентрацией примеси железа и бора. В лабораторных условиях установлены особенности перехода примесных элементов в кремний при использовании в процессе плавки боратового флюса (колеманит) и без него. Обнаружено, что коэффициент перехода бора в кремний сокращается при использовании колеманита с 76,3% до 58,36%. Переход железа в кремний из шихты остаётся на одном уровне с незначительной тенденцией к снижению с 93,18% до 92,12%. Добавка борсодержащего флюса обеспечивает сокращение расхода шихтовых материалов при использовании колеманита с 6,07 до 5,635 т/т кремния за счёт сокращения времени периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака. Концентрация примеси бора и железа в кремнии при этом сокращается. Печь работает в нормальном режиме. Нет трудностей при выпуске, снижается количество пылегазовых выбросов.

Заведующий кафедрой «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», доктор PhD

Eug

Научный сотрудник НАО «КарИУ»

к.т.н.

Доцент кафедры «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», 300

Ержанов А.С.

Зобнин Н.Н.

Ильин А.А.

## Приложение Ж. Акты от ТОО «ANSA Silicon» (Республика Казахстан) и АО «Кремний» (Россия)

Генеральный директор ТОС КАТКА Silicon» Ианитрахи В.К. Странитрахи В.К. Странителение Странителени

#### Акт о внедрений уницалоза технологии плавки металлургического кремния с использованием борсодержащих флюсов

Настоящий акт свидетельствует о том, что результаты диссертационной работы Ильина Александра Александровича на соискание ученой степени к.т.н. по специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов планируются внедрить при реализации проекта завода по производству технического кремния производительностью 35 тыс.тонн/год в г. Экибастуз (Республика Казахстан) в условиях ТОО «ANSA Silicon».

В частности, для устранения сложностей на выпуске продуктов плавки в производстве металлургического кремния в рудотермических печах 21 MBA будет применяться в качестве разжижающего агента флюс, содержащий оксид бора. При этом основность шлака в период восстановления нормального хода печи будет поддерживаться на уровне CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,61-0,63, а содержание оксида бора в составе шлака – на уровне 1 %.

В части окислительного рафинирования будут использоваться продувочные фурмы, обеспечивающие увеличение скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы со 145–150 м/с до 250–290 м/с. При этом содержание оксида лития или фторида лития в составе шлака, используемом при окислительном рафинировании, необходимо поддерживать на уровне 3–5 % при кратности шлака после продувки 40–50 %.

В результате внедрения данных технологических решений ожидаемый годовой экономический эффект за счет снижения расходных норм шихтовых материалов составит в условиях проектируемого кремниевого завода TOO «ANSA Silicon» 1 444,08 млн тенге (288,81 млн рублей) при плановой производительности предприятия 35 тыс. тонн технического кремния в год.

Данные технологические параметры были внесены в соответствующие регламенты процессов на проектируемом предприятии.

Главный технолог, к.т.н.

Зам.главного технолога

Финансовый директор

Trm. 1. Harf

Зобнин Н.Н.

Трипатхи Р.К.

Толеуов Н.С.





УТВЕРЖДАЮ Управляющий директор АО «Кремний» В.К. Крючков «26» С9 2024 г.

#### Акт

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Ильина Александра Александровича на тему «Повышение эффективности получения металлургического кремния при использовании борсодержащих флюсов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов», представляют научно-практический интерес в виде:

 проведенного литературного обзора применения борсодержащих флюсов при производстве металлов и теоретического анализа влияния структуры шлакообразующих компонентов на свойства шлаков;

 разработке практических рекомендаций по улучшению выпуска кремниевого расплава из руднотермической печи;

- компьютерной программы для расчета распределения бора между кремнием и шлаком при плавке кремнеземсодержащего сырья в руднотермических печах;

- рекомендаций по рафинированию кремниевого расплава от бора.

По результатам проведенных автором укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке технического кремния с добавкой борсодержащего флюса в одноэлектродной электродуговой печи можно сделать вывод, что предложенные технологические решения возможно использовать в промышленных условиях.

Директор по технологии АО «Кремний»

С.В. Власов

Н.В. Немчинова

Заведующая кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ, д.т.н., проф.

Соискатель

А.А. Ильин

Акционерное общество «Кремний» ул. Южная, 1, г. Шелехов, Иркутская область, Российская Федерация, 666034 Тел.: (39550) 9-50-00, Факс: (39550) 9-50-50 Email: Kremniy@rusal.com

178

### Приложение И. Акты о внедрении в учебный процесс ИРНИТУ и КарИУ

#### **УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» В. В. Смирнов «26» 06 202 4 г.

#### Акт

#### внедрения

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Ильина Александра Александровича используются в учебном процессе ФГБОУ BO «Иркутский национальный исследовательский технический университет» при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия»:

- разработанная программа для ЭВМ «Программа для расчета распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях» (свидетельство о государственной регистрации № 2024663922 от 14.06.2024) используются при проведении занятий по дисциплине «Современные проблемы металлургии»;

- включены в рабочую программу дисциплины «Теория пирометаллургических процессов» и планируются к использованию на практическом занятии с 2024/2025 учебного года;

- включены в курс лекций по дисциплинам «Современные проблемы металлургии», «Новые направления в металлургии кремния».

Начальник управления научной деятельности, К.Т.Н.

Научный руководитель, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов, д.т.н., профессор

Научный сотрудник НАО «Карагандинский индустриальный университет»

Е.Ю. Панасенкова

Вел – Н.В. Немчинова

УТВЕРЖДАЮ: Проректор по научной работе и международным связям Некоммерческого акционерного общества «Карагандинский индустриальный университет» Махмутов Б.Б. 2024 г. АКТ

о внедрении в учебный процесс Некоммерческого акционерного общества «Карагандинский индустриальный университет» результатов диссертационной работы Ильина Александра Александровича

Результаты диссертационной работы, посвященные применению боратовых руд при производстве технического кремния Ильина А.А., выполненной на кафедре «Металлургия и материаловедение» Некоммерческого акционерного общества «Карагандинский индустриальный университет» внедрены в учебный процесс на основании рекомендации заседания кафедры «Металлургия и материаловедение».

Материалы диссертационных исследований включены в курс лекций «Инновационные технологии в металлургии» по специальности 5В070900 «Металлургия». Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований используются в научноисследовательской работе студентов и в ходе курсового и дипломного проектирования.

Использование представленных результатов диссертационной работы Ильина А.А. в учебном процессе позволяет эффективно использовать боратовые руды в технологии производства технического кремния с образованием борсодержащих оксидных и оксидгалогенных систем, равновесных с расплавом кремния в окислительных и восстановительных условиях. А также предложенные автором диссертационной работы методики удаления бора из кремния позволяют добиться получения высокого качества готовой продукции.

Заведующий кафедрой «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», доктор PhD

Ержанов А.С.

Доцент кафедры «Металлургия и материаловедение» НАО «КарИУ», кл.н.

Зобнин Н.Н.