

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.782; 669.054.82

Хоанг В.В., Немчинова Н.В.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ КРЕМНИЯ

Аннотация. *Металлургический кремний, имеющий широкое применение в различных отраслях промышленности (в качестве раскислителя стали, легирующей добавки в сплавах, для производства полупроводникового кремния и др.), получают при плавке кремнеземсодержащего сырья в руднотермических печах. Данный карботермический процесс относится к бесшлаковому. Однако в производстве кремния на АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область) образуются рафинировочные шлаки, формирующиеся в процессе окисления примесей кремниевого расплава в ковше продувкой воздухом (при температуре ~1500-1600°C), проводимого с целью удаления из целевого продукта примесей кальция, алюминия, титана. Ввиду высокой вязкости данного шлака в нем запутывается собственно кремний, содержание которого составляет 42,1-65,3 мас. %, что требует его доизвлечения для повышения эффективности производства в целом. Нами проведено изучение механизма формирования примесных включений в выбранном составе шлака (на основе CaO, Al₂O₃, SiO₂) с помощью компьютерного построения тройных диаграмм состояния с помощью программы «Diatris 1.2». Данная программа основана на термодинамическом методе расчета параметров ликвидуса тройной системы в точке с заданными значениями содержания компонентов по модели регулярного раствора. Изучен путь кристаллизации шлака следующего состава, мас. доли: CaO – 0,178, SiO₂ – 0,785, Al₂O₃ – 0,0365. Показано, что кристаллизация выбранного расплава состава смеси заканчивается в эвтектической точке с температурой плавления 1271,83°C и выделением анортита CaO·Al₂O₃·2SiO₂, моносиликата кальция CaO·SiO₂ и фазы CaO·7SiO₂-Ж. В дальнейшем планируется изучить двойные и тройные диаграммы состояния других компонентов, входящих в рафинировочный шлак, для подбора оптимального температурного режима для извлечения кремния.*

Ключевые слова: *металлургический кремний, окислительное рафинирование, шлак, диаграмма плавкости, путь кристаллизации.*

Введение

Металлургические шлаки, образующиеся в процессе получения металлов и сплавов, в условиях возрастающего дефицита рудного сырья, необходимости решения экологических проблем и повышения эффективности производства подвергаются переработке с целью извлечения ценных компонентов и получения товарных продуктов [1-9].

Производство металлургического (технического) кремния относится к бесшлаковым процессам. Однако в зависимости от мощности руднотермических печей (РТП) при плавке он образуется в количестве от 2 до 5% [10].

Металлургический кремний находит широкое распространение в различных областях: в производстве сплавов, поликристаллического кремния, кремнийорганических материалов и силанов, для раскисления стали и др. [11, 12]. Традиционно кремний получают восстановлением углеродом при плавке кварцсодержащего сырья в РТП при температуре выше 2000°C [10, 11]. Сырьем для получения кремния служат высококачественные кварциты, в качестве восстановителя используют материалы (древесный уголь, каменный уголь разных поставщиков, нефтяной кокс и др.) с различными реакционной способно-

стью и зольностью [11]. По объемам производства металлургического кремния в настоящее время Китай занимает 1-е место в мире [13]. В России крупнейшим предприятием по производству металлургического кремния является АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область), входящий в ОК «РУСАЛ». Годовая производительность завода составляет в среднем 33 тыс. т продукции в год, сырьем для получения кремния служит кварцит Черемшанского рудника, входящего в структуру предприятия.

Рафинировочный шлак как объект исследований

В процессе получения кремния образуется два вида шлаков: печной и рафинировочный. Источником образования печного шлака являются процессы недовосстановления кремнезема, примесных оксидов, неполного разложения карбида кремния, формирование сложных оксидов типа анортита [11, 14]. Данные соединения формируют подовую настывль, и при выпуске расплава кремния из РТП печной шлак захватывается и в незначительном количестве переходит в выпускаемый продукт.

Поскольку полученный при плавке продукт содержит незначительное количество примесных элементов (Fe, Ca, Al, Ti, C и др.) [11, 14], для получения кремния более высокого качества на предприятии АО «Кремний» проводится операция окислительного рафинирования путем продувки воздухом расплава в

ковше при введении флюса. В качестве флюса используется песок кварцевый обогащенный, поставляемый по ГОСТ 2138-91 «Пески формовочные. Общие технические условия», марки $2K_2O_3O_3$.

Окислительное рафинирование расплава кремния сопровождается образованием двух продуктов – кремния и рафинировочного шлака. Рафинировочный шлак формируется из оксидов примесных элементов, образующихся при продувке кремниевого расплава воздухом (CaO , Al_2O_3 , SiO_2) [11]. Количество образующегося при рафинировании шлака составляет приблизительно 10% от массы кремния. При этом учитывается и масса вводимого флюса.

Однако данный шлак имеет в своем составе также и включения SiC , свободного углерода, корольки кремния, в которых содержится незначительное количество интерметаллидов, оксидов и др. Ввиду того, что плотность рафинировочного шлака близка к плотности кремния ($2,4-2,6 \text{ г/см}^3$ против $\sim 2,34 \text{ г/см}^3$) [11, 12], отделение фазы кремния от шлака затруднено, что и приводит к потерям кремния при данном процессе. Кроме того, шлаки обладают значительной вязкостью [15], что также способствует запутыванию корольков кремния.

В рафинировочном шлаке содержится, в среднем, мас. %, соответственно: $Si - 42,1-65,3$; $SiC - 3,1-12,1$; $C - 0-1,1$; SiO_2 (кварцит) – $0-2,9$; SiO_2 (кристоболит) – $2,2-4,6$; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (анортит) – $0-26$; SiO_2 (аморфная фаза) – $21,5-42,3$ [16]. Химический состав образцов шлака изучали с помощью рентгеноспектрального и химического методов анализа.

Высокое содержание технического кремния в шлаке имеет чрезвычайно высокую экономическую ценность. Как указывают авторы [15], снизить потери кремния возможно изменением состава шлаков, получением шлаков определенного химического состава, чтобы снизить температуру и вязкость плавления шлаковой системы. В связи с этим целью наших исследований явилась разработка методики термодинамического анализа механизма формирования примесных включений в шлаке, образующемся при окисли-

тельном рафинировании кремния. Также для изучения возможности доизвлечения кремния при выбранных оптимальных температуре и составе шлака необходимо изучить фазовые формы нахождения составляющих и путь кристаллизации различных составов шлаков, что в целом будет способствовать повышению эффективности производства металлургического кремния.

Нами были исследованы образцы рафинировочных шлаков АО «Кремний». Шлак – хрупкий материал темно-зеленого цвета с вкраплениями частиц кремния (рис. 1, а). При изучении химического состава образцов шлака в наших исследованиях использовали метод сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, б) с помощью микроскопа JIB-Z4500 (фирма «JEOL», Япония), металлографический метод анализа (рис. 1, в) на микроскопе «Olympus GX-51» («Olympus», Япония).

Как видно на рис. 1, б, рафинировочные шлаки содержат значительное количество элементов кремния в общей структуре оксидной фазы.

Разработка методики анализа формирования эвтектических включений в рафинировочных шлаках кремниевого производства

Изучение механизма кристаллизации шлаковых систем стандартными аналитическими методами затруднено, так как температура жидких продуктов в ковше при рафинировании находится в диапазоне $1500-1600^\circ\text{C}$. Поскольку рафинировочный шлак по своему составу имеет сложную структуру, для ее изучения нами была предложена методика изучения механизма формирования включений при кристаллизации на основе анализа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем.

На первоначальном этапе наших исследований были изучены двойные и тройные диаграммы состояния, компонентами которых являются оксиды кальция, алюминия и кремния, поскольку данные оксиды составляют основу рафинировочного шлака и имеют большое практическое значение [17, 18].

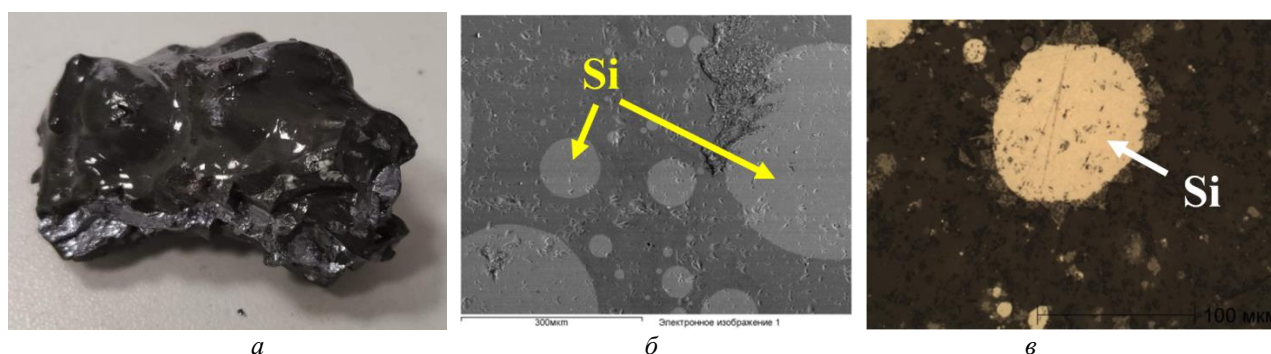


Рис. 1. Образцы рафинировочного шлака АО «Кремний»:

а – общий вид; б – фото поверхности шлифа (сканирующая электронная микроскопия);
в – поверхность микрошлифа (металлографическое исследование, увеличение $\times 50$, темное поле)

**Построение и анализ двойных диаграмм
плавкости оксидных систем**

Анализ двойных диаграмм состояния и формирование базы данных по примесным соединениям нами было выполнено с помощью программы «FactSage 8.1»¹, состоящей из серии модулей информации, вычислений и манипуляций, которые позволяют получить доступ и управлять базами данных соединений и растворов.

Полученные результаты анализа диаграмм состояния показали, что точки эвтектики конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений не только зависят от температуры, но и от соотношения содержания составляющих в шлаке. Твердая и жидкая фаза соединений в рафинировочном шлаке различаются. Граница между соединениями очень четкая, и очевидна область двухфазного перехода. Изучен механизм формирования примесных включений при разных температурах t , давлении p , равном 0,101 МПа (1 атм.). Эти результаты являются теоретической основой для дальнейшей переработки кремниевого шлака и извлечения частиц кремния.

Система «Al₂O₃-SiO₂»

Общий вид диаграммы состояния «Al₂O₃-SiO₂» приведен на рис. 2, построенной при $t = 1400-2200^\circ\text{C}$, $p = 0,101$ МПа. В системе существует одно бинарное соединение – муллит (3Al₂O₃·2SiO₂), плавящийся конгруэнтно при температуре 1895°C. Муллит в системе образует различные характерные точки и две эвтекти-

ки: одну с SiO₂ при 1593°C (с содержанием 0,044 моль Al₂O₃) и вторую – с Al₂O₃ (корунд) при 1887°C (с 0,657 моль Al₂O₃).

Система «CaO-SiO₂»

Аналогично с помощью программы «FactSage 8.1» была построена и проанализирована диаграмма состояния системы «CaO-SiO₂». Как известно, в данной системе при плавлении образуется четыре химических соединения: двухкальциевый силикат – 2CaO·SiO₂ (C₂S), трехкальциевый дисиликат – 3CaO·2SiO₂ (C₃S₂), трехкальциевый силикат – 3CaO·SiO₂ (C₃S), однокальциевый силикат (метасиликат кальция) – CaO·SiO₂ (CS).

CS имеет две полиморфные модификации: волластонит (В) – низкотемпературную форму, устойчивую до температуры 1124°C, выше которой она переходит в псевдоволластонит В(s2). Псевдоволластонит – высокотемпературная форма метасиликата кальция, плавящаяся при температуре 1687°C конгруэнтно. C₂S плавится конгруэнтно при температуре 2152°C. Он имеет две температурные области стабильного существования: низкотемпературную C₂S(s2) – бредигит, килхоанит (температурный интервал существования 900–1436°C) и высокотемпературную C₂S(s3) – ларнит (в интервале 1436–2152°C). При переходе C₂S(s2) → C₂S(s3) уменьшается плотность и увеличивается удельный объем (на ~13%), что приводит к разрушению стойких соединений C₂S.

¹<https://www.factsage.com/>

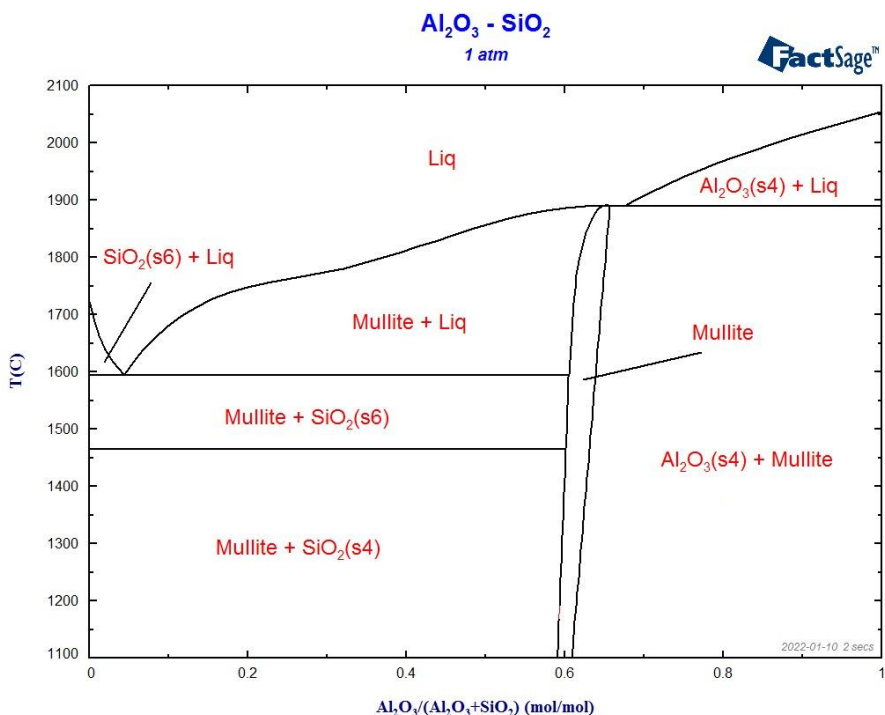


Рис. 2. Диаграмма состояния системы «Al₂O₃-SiO₂»:
SiO₂(s4) – тридимит, SiO₂(s6) – кристобалит, Al₂O₃(s4) – корунд (Liq – жидкость)

C_3S стабильно существует в температурном диапазоне от 1300 до 1797°C. Ниже температуры 1300°C данное соединение нестабильно и разлагается в твердом состоянии на $CaO+C_2S(s_2)$, а при 1797°C плавится инконгруэнтно с образованием жидкой фазы следующего состава, моль: 0,333 CaO и 0,667 $C_2S(l)$. Диаграмму характеризуют следующие особенности: в высококремнеземистых составах этой системы наблюдается фазовое разделение однородного расплава на две несмешивающиеся жидкости (ликвация), причем при температуре 1687°C в трехфазном инвариантном равновесии с кристобалитом находится жидкость, содержащая 0,012 моль CaO и 0,956 моль SiO_2 , и жидкость, содержащая 0,28 моль CaO и 0,72 моль SiO_2 ; добавление к кремнезему небольших количеств CaO приводит при нагревании к образованию в системе при температуре эвтектики 1436°C весьма малого количества расплава, и так как от этой эвтектики к области ликвации кривая ликвидуса имеет довольно крутой подъем, то и увеличение температуры не вызывает резкого нарастания количества жидкой фазы.

Система « $CaO-Al_2O_3$ »

В системе « $CaO-Al_2O_3$ » образуется четыре химических соединения: $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A_2), гексаалюминат кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_{12}), моноалюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA_2), диалюминат кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_4). При температуре CA_{12} выше 1832°C переходит в

фазу $Al_2O_3(s_4)+Liq$. CA_4 плавится конгруэнтно при 1764°C и имеет плотность 3050 кг/м³. CA_2 с плотностью 2940 кг/м³ плавится конгруэнтно при 1603°C. Кроме этого, моноалюминат кальция образуется первым при реакциях взаимодействия CaO и Al_2O_3 в твердом состоянии, а другие алюминаты кальция – уже из него в зависимости от состава смеси.

Соединение C_3A_2 при нормальном давлении имеет плотность 3040 кг/м³, плавится инконгруэнтно при 1540°C на жидкость следующего состава, моль: 0,71 CaO и 0,29 Liq .

Построение и анализ состояния тройных оксидных систем

Для изучения механизма образования и кристаллизации шлака, содержащего оксиды кремния, алюминия и кальция, в наших исследованиях была использована компьютерная программа «Diatris 1.2», предназначенная для расчета и графического изображения диаграмм плавкости тройных систем [19, 20]. Основой программы служит термодинамический метод расчета параметров ликвидуса тройной системы в точке с заданными значениями содержания компонентов по модели регулярного раствора.

На рис. 3 представлена диаграмма состояния тройной системы « $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ».

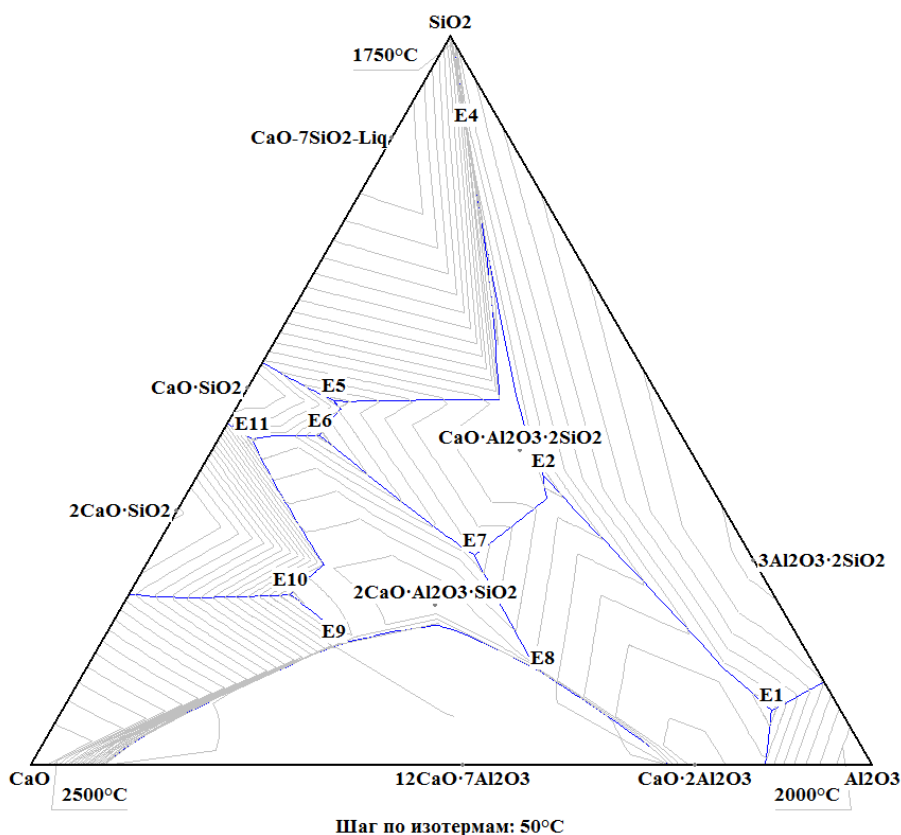


Рис. 3. Тройная диаграмма состояния системы « $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ »

В системе «CaO-Al₂O₃-SiO₂» существуют несколько бинарных и два тройных соединения. На изучаемой диаграмме состояния имеется десять полей кристаллизации. Два тройных соединения – анортит CaO·Al₂O₃·2SiO₂ и геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ – плавятся конгруэнтно. Анортит плавится при 1550°C, существует в трех модификациях: гексагональной, триклинной, ромбической. Геленит имеет температуру плавления 1584°C, обладает тетрагональной сингонией и плотностью, равной (2,9-3,1)·10³ кг/м³. Из двойных соединений в изучаемой системе имеются: на стороне «CaO-SiO₂» – соединения CA₂, C₃S₂, C₂S и C₃S. На стороне «CaO-Al₂O₃» имеются все 4 соединения, описанные при анализе двойной диаграммы состояния (C₃A₂, CA₁₂, CA₂, CA₄). На линии, примыкающей к стороне «Al₂O₃-SiO₂», присутствует муллит. Также на диаграмме состояния существуют три области кристаллизации однокомпонентных соединений: SiO₂, CaO и Al₂O₃. Наиболее легкоплавкие эвтектики примыкают к полям кристаллизации анортита и геленита – это эвтектики с температурами плавления 1182,1 и 1297,02°C, соответствующие точкам E6, E11 на диаграмме.

Характеристики тройных эвтектик в системе «CaO-Al₂O₃-SiO₂» представлены в табл. 1.

Для характеристики прироста количества кристаллов при прохождении многокомпонентным сплавом интервала кристаллизации и изучения влияния скорости изменения температуры смеси на формирование соединений в рафинировочном шлаке были

проведены расчеты содержания компонентов при кристаллизации с равным шагом изменения температуры (50°C) в данной трехкомпонентной системе.

Наиболее оптимальный состав шлака для полного его отделения от расплава кремния при рафинировании должен составлять в среднем соответственно, мас. %: SiO₂ – 69,0, Al₂O₃ – 18,0, CaO – 13,0 [16]. Кроме того, ввиду преобладающего количества в шлаке кремнезема, очевидно, что в основе большинства примесных соединений будет находиться именно данное соединение. Поэтому на первоначальном этапе исследований мы рассматривали трехкомпонентную смесь (А) следующего состава, мас. доли: CaO – 0,178; SiO₂ – 0,785; Al₂O₃ – 0,0365.

Данный состав А лежит в поле кристаллизации CaO·7SiO₂-Liq(Ж) и принадлежит фазовому треугольнику «CaO·Al₂O₃·2SiO₂ – CaO·SiO₂ – CaO·7SiO₂-Liq(Ж)» (рис. 4). Выделение первых кристаллов фазы CaO·7SiO₂-Liq(Ж) начинается при 2063,8°C (исходя из данных двухкомпонентной системы «CaO·SiO₂»), и кристаллизация идет вниз к линии ликвидуса – пограничной кривой между анортитом и CaO·7SiO₂-Liq(Ж). По пограничной кривой путь кристаллизации смеси пойдет вдоль к эвтектической точке E5, имеющей температуру плавления 1271,83°C. Кристаллизация расплава А заканчивается в данной эвтектической точке с выделением анортита CaO·Al₂O₃·2SiO₂, моносиликата кальция CaO·SiO₂ и фазы CaO·7SiO₂-Liq(Ж).

Изменение состава смеси А (по отдельным элементам) при кристаллизации можно оценить по рис. 5.

Таблица 1

Точки эвтектики системы тройной диаграммы «CaO-Al₂O₃-SiO₂»

Точка	Система	Содержание компонентов, мол. доли / мас. доли			Температура, °С	V, кДж/моль
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
E1	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ - CaO·2Al ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	0,133 / 0,082	0,112 / 0,074	0,753 / 0,843	1624,89	-377,32
E2	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ - CaO·2Al ₂ O ₃ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,243 / 0,191	0,470 / 0,397	0,286 / 0,411	1469,1	-297,66
E3	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ - SiO ₂ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,050 / 0,045	0,898 / 0,870	0,050 / 0,083	1367,34	-127,19
E4	CaO·7SiO ₂ -Liq(Ж) - SiO ₂ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,050 / 0,046	0,898 / 0,870	0,050 / 0,083	1367,93	-126,91
E5	CaO·7SiO ₂ -Liq(Ж) - CaO·SiO ₂ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,422 / 0,386	0,510 / 0,501	0,067 / 0,112	1271,83	-254,52
E6	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO·SiO ₂ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,466 / 0,427	0,461 / 0,453	0,071 / 0,118	1182,1	-184,75
E7	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO·2Al ₂ O ₃ - CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,405 / 0,327	0,332 / 0,287	0,261 / 0,384	1363,43	-514,03
E8	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO·2Al ₂ O ₃ - 12CaO·7Al ₂ O ₃	0,439 / 0,327	0,157 / 0,125	0,403 / 0,546	1487,21	288,42
E9	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO - 12CaO·7Al ₂ O ₃	0,646 / 0,557	0,176 / 0,163	0,177 / 0,279	1447	-23,99
E10	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO - 2CaO·SiO ₂	0,639 / 0,573	0,243 / 0,234	0,117 / 0,192	1440	-205,64
E11	CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - CaO·SiO ₂ - 2CaO·SiO ₂	0,538 / 0,512	0,437 / 0,446	0,023 / 0,040	1295	-1331,435

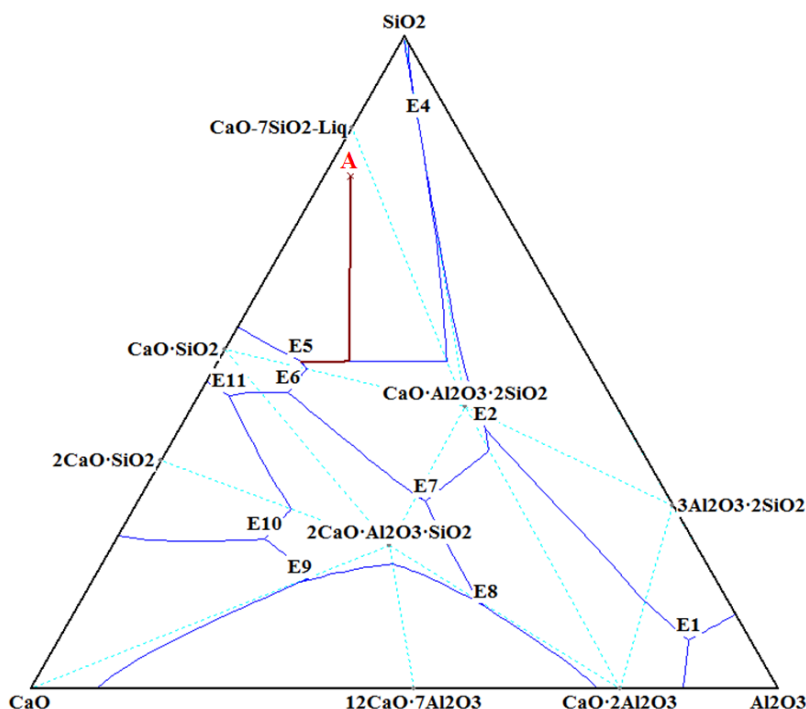


Рис. 4. Путь кристаллизации смеси состава А

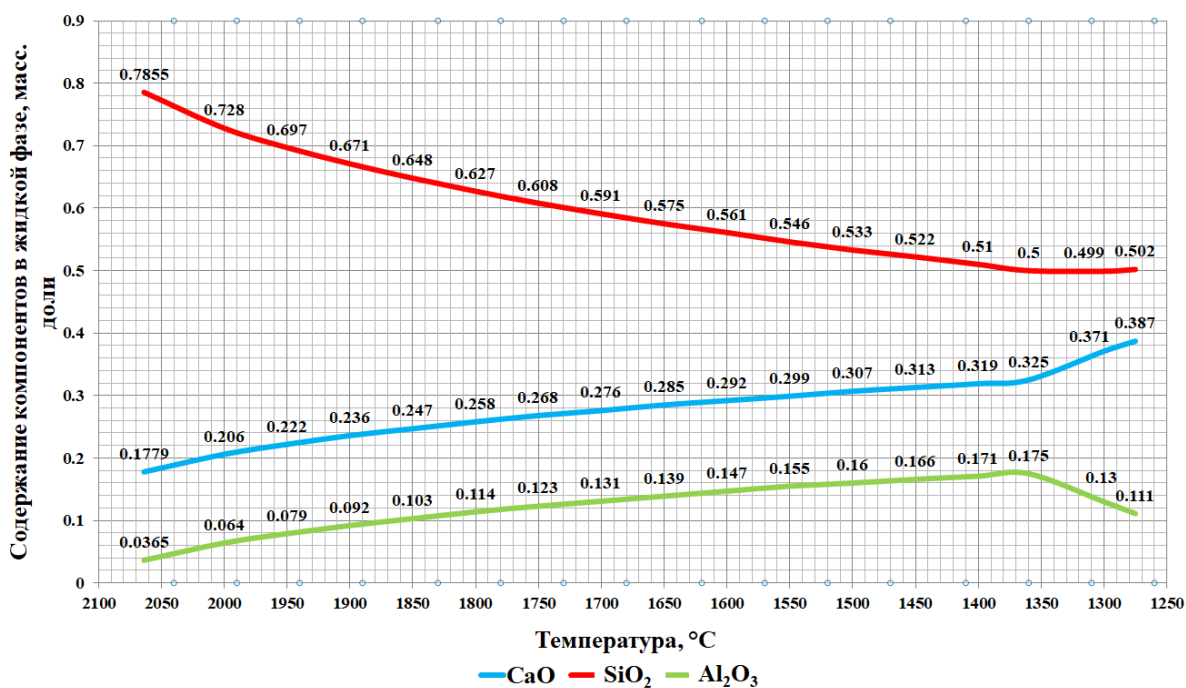


Рис. 5. Изменение содержания компонентов жидкой фазы (состав А) при кристаллизации расплава

Из данных рис. 5 видно, что содержание SiO₂ постепенно уменьшается, что приводит к увеличению содержания CaO и Al₂O₃ по отношению к оксиду кремния. Однако при температуре 1360°C содержание Al₂O₃ резко уменьшается (соответственно, содержание CaO увеличивается), что объясняется началом выделения твердой фазы состава CaO·Al₂O₃+3CaO·Al₂O₃ из общей трехкомпонентной смеси. Выше этой температуры си-

стема представляет собой жидкую фазу. Иными словами, это температура, при которой в равновесных условиях выпадает первый кристалл.

Заключение

Нами были проанализированы образцы рафинировочного шлака АО «Кремний» компании «РУСАЛ». Установлено, что основными соединения-

ми в шлаке являются оксиды кальция, алюминия, кремния, а также карборунд и корольки кремния. Поскольку содержание Si в шлаках достаточно высоко (42,1-65,3%), возникает необходимость доизвлечения кремния из данного отхода с целью повышения эффективности кремниевого производства.

На основе данных о составе и свойствах диаграмм плавкости двойных систем («Al₂O₃-SiO₂», «CaO-SiO₂», «CaO-Al₂O₃») была предложена методика термодинамического анализа механизма формирования примесных включений при кристаллизации трехкомпонентного шлакового расплава. На первоначальном этапе исследований изучен путь кристаллизации смеси следующего состава, мас. доли: CaO – 0,178, SiO₂ – 0,785, Al₂O₃ – 0,0365. Показано, что кристаллизация выбранного расплава состава А заканчивается в эвтектической точке, имеющей температуру плавления 1271,83°С, с выделением анортита CaO·Al₂O₃·2SiO₂, моносилката кальция CaO·SiO₂ и фазы CaO·7SiO₂-Ж.

В дальнейшем планируется изучить двойные и тройные диаграммы состояния других компонентов, входящих в рафинировочный шлак кремниевого производства, для подбора оптимального температурного режима для извлечения кремния.

Список литературы

- Shatokhin I.M., Kuz'min A.L., Smirnov L.A., Leont'ev L.I., Bigeev V.A., Manashev I.R. New method for processing metallurgical wastes // *Metallurgist*. 2017. Т. 61. No. 7-8. P. 523–528. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0527-4>.
- Технологические особенности комплексной переработки шлаков сталеплавильной отрасли в товарные продукты / Шешуков О.Ю., Михеенков М.А., Некрасов И.В., Егiazарьян Д.К., Лобанов Д.А., Овчинникова Л.А. // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 75-й международной науч.-практ. конф. Т. 1. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2017. С. 87–90.
- Утилизация отходов металлургического производства: монография / Н.В. Панишев, В.А. Бигеев, М.В. Потапова, И.В. Макарова, Т.О. Гаврилова. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. 69 с.
- Sheshukov O.Y., Mikheenkoy M.A., Nekrasov I.V., Egiazaryan D.K., Lobanov D.A. Stabilization of Refining Slag by Adjusting Its Phase Composition and Giving It the Properties of Mineral Binders // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. Vol. 58. No. 3. P. 324–330. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0104-1>.
- Разработка технологии переработки шлаков медеплавильного производства методом флотации / Лесникова Л.С., Никитина О.А., Тозик В.М., Волянский И.В., Сосновский В.В. // *Цветные металлы*. 2013. № 6 (846). С. 23–26.
- Шешуков О.Ю., Егiazарьян Д.К., Лобанов Д.А. Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 3. С. 192–199. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-192-199>.
- Глубокая переработка сталеплавильных шлаков / Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Дегодя Е.Ю., Сединкина Н.А. // *Сталь*. 2014. № 4. С. 124–126.
- Dashevskii V.Y., Aleksandrov A.A., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. and Kanevskii A.G. Recycling of Waste Slag Upon Production of Manganese Ferroalloys // *KnE Materials Science. Technogen*. 2019. P. 46–50. <https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8042>.
- Современное состояние переработки шлаков сталеплавильного производства / Бельский С.С., Зайцева А.А., Тютрин А.А., Исмоилов З.З., Баранов А.Н., Сокольников Ю.В. // *iPolytech Journal*. 2021. Т. 25. № 6. С. 782–794. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-6-782-794>.
- 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.
- Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепрпетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 487 р.
- Schei A., Tuset J.Kr., Tveit H. Production of High Silicon Alloys. Trondheim: Tapir, 1998. 363 p.
- Ферросплавное производство: состояние и тенденции развития в мире и России / Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Ёлкин К.С., Голодова М.А. // «Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2019»: тр. XXI Междунар. науч.-практ. конф. (г. Новокузнецк, 23-24 ноября 2019 г.). Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2019. Ч. 1. С. 20–32.
- Немчинова Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния: монография. М.: Академия естествознания, 2008. 237 с.
- Исследование основных характеристик шлаков рафинирования кристаллического кремния / Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Ходосов И.Е., Ёлкин К.С. // «Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2019»: тр. XXI Междунар. науч.-практ. конф. (г. Новокузнецк, 23-24 ноября 2019 г.). Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2019. Ч. 1. С. 66–72.
- Немчинова Н.В., Хоанг В.В., Апончук И.И. Изучение химического состава рафинировочных шлаков кремниевого производства для поиска путей их рациональной переработки // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2021. Т. 25, № 2 (157). С. 252–263. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-252-263>.
- Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. М.: Высшая школа, 2007. 303 с.
- Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные си-

- стемы / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.; под ред. В.П. Барзаковского. Ленинград: Наука, Ленингр. отд., 1972. 448 с.
19. Удалов Ю.П., Морозов Ю.Г. Программа расчета диаграмм плавкости тройных систем Diatris 1.2 (алгоритм, интерфейс и техническое применение) // Диаграммы состояния в материаловедении: сб. тр. 6-й междунар. школы-конф. Киев, 2001. С. 121–142.
20. Тютрин А.А. Исследование процесса формирования примесей при кристаллизации расплава кремния на основе компьютерного построения тройных диаграмм плавкости // Системы. Методы. Технологии. 2013. № 2 (18). С. 110–113.

Сведения об авторах

Хоанг Ван Виен – аспирант кафедры металлургии цветных металлов, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, Россия. E-mail: hoangvanvien01121994@mail.ru

Немчинова Нина Владимировна – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, Россия. E-mail: ninavn@yandex.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

STUDY THE MECHANISM OF CRYSTALLIZATION OF SLAG FORMING SYSTEMS FORMED DURING SILICON REFINING

Hoang Vien V. – Postgraduate Student of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk. E-mail: hoangvanvien01121994@mail.ru

Nemchinova Nina V. – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia. E-mail: ninavn@yandex.ru

Abstract. Metallurgical-grade silicon, widely used in various industries (as a steel deoxidizer or an alloying additive in alloys, for the semiconductor-grade silicon production, etc.), is obtained by melting silica-containing feeds in ore-thermal furnaces. This carbothermal process is slag-free. However, in the silicon production at Silicon JSC (Shelekhov, Irkutsk region), refinery slags are formed in the course of oxidizing silicon melt impurities in a ladle by blowing air (at ~1500-1600°C), performed to remove calcium, aluminum, and titanium impurities from the product. Due to high viscosity, this slag entraps silicon, the content of which reaches 42.1-65.3 % wt. thus requiring additional extraction to improve the general efficiency of production. The paper studies the mechanism of impurity inclusions generation in the chosen slag composition (based on CaO, Al₂O₃, SiO₂) with ternary diagrams built using the Diatris 1.2 software. This software is based on a thermodynamic technique for calculating the ternary system liquidus parameters at a point with given component contents using a regular solution model. The crystallization way has been studied for the slag of the following composition, wt. fractions: CaO - 0.178, SiO₂ - 0.785, Al₂O₃ - 0.0365. It is shown that the melt of the chosen composition stops crystallizing at the eutectic point with a melting point of 1271.83°C with the release of anorthite CaO·Al₂O₃·2SiO₂, calcium monosilicate CaO·SiO₂, and the CaO·7SiO₂-L phase. It is planned to further study binary and ternary diagrams of other refinery slag components to choose the optimal temperature regime for extracting silicon.

Key words: metallurgical silicon, oxidation refining, slag, fusibility diagram, crystallization path.

Ссылка на статью:

Хоанг В. В., Немчинова Н. В. Изучение механизма кристаллизации шлакообразующих систем, образующихся при рафинировании кремния // Теория и технология металлургического производства. 2022. №1(40). С. 4-11.
Hoang V.V., Nemchinova N.V. Study the mechanism of crystallization of slag forming systems formed during silicon refining. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2022, vol. 40, no. 1, pp. 4-11.