

## Обзор методов переработки шлаков кремниевого производства

© В. В. Хоанг<sup>1</sup>, А. А. Тютрин<sup>1</sup>, Н. В. Евсеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация,

<sup>2</sup>ООО «Фирма «Сплав», г. Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** Целью данной работы явилось проведение аналитического обзора по методам отделения кремния и шлака, образующегося при производстве и рафинировании металлургического кремния, переработки, сортировки шлака, направленных на повышение эффективности кремниевого производства и для снижения негативного влияния воздействия образующихся техногенных отходов на окружающую среду. Известны методы отделения кремния от других оксидных соединений, содержащихся в шлаке, посредством введения тяжелой жидкости. Описаны методы утилизации шлаков кремниевого производства с выделением кремния в виде слитка, предложена полезная модель для отделения кремниевого шлака флотационным методом. Также приведено описание способа по разделению компонентов шлака, основанного на сепарации составляющих шлаков. Известны способы переработки шлаков, направленные на снижение в них содержания отдельных составляющих (например, оксида алюминия). Возможно перерабатывать шлак с получением новых продуктов, в частности, ферросилиция. Известен способ доизвлечения кремния путем переработки шлака в несколько этапов путем измельчения и проведения плавок с выделением кремния. Показано, что шлаки кремниевого производства возможно рационально использовать для доизвлечения кремния, повышая тем самым в целом эффективность производства металлургического кремния.

**Ключевые слова:** металлургический кремний, техногенные отходы, шлаки, извлечение

## Review of methods for processing slags of silicon production

© Van W. Hoang<sup>1</sup>, Andrey A. Tyutrin<sup>1</sup>, Nikolay V. Evseyev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

<sup>2</sup>LLC "Company "Splav", Irkutsk

**Abstract.** The purpose of this work is to conduct an analytical review on the methods of separating silicon and slag formed during the production and refining of metallurgical silicon, processing, sorting of slag, aimed at increasing the efficiency of silicon production and to reduce the negative impact of the resulting industrial waste on the environment. Methods are known for separating silicon from other oxide compounds contained in the slag by introducing a heavy liquid. The article describes the methods of utilization of silicon production slags with the release of silicon in the form of an ingot; the article proposes a useful model for separating silicon slag by the flotation method, and also describes a method for separating slag components based on the separation of slag constituents. There are known methods for processing slags aimed at reducing the content of individual components in them (for example, aluminum oxide). It is possible to process slag to obtain new products, in particular, ferrosilicon. There is a known method of additional extraction of silicon by processing slag in several stages by grinding and carrying out melting with the release of silicon. The article shows that silicon production slags can be rationally used for additional extraction of silicon, thereby increasing the overall efficiency of metallurgical silicon production.

**Keywords:** metallurgical silicon, industrial waste, slags, recovery

### Введение

Российская металлургическая отрасль является передовой отраслью промышленности [1]. Однако производство любых металлов и сплавов сопровождается накоплением значительного количества техногенных отходов [2–4].

Накопление отходов предприятий, производящих кремний и высококремнистый ферросилиций, представляет техногенную угрозу

для близлежащих территорий, суммарное количество получаемых при производстве металлургического кремния и ферросилиция отходов часто превышает количество выпускаемого товарного металла в 1,1–1,3 раза [5].

На крупнейшем в России предприятии АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.) объединенной компании «РУСАЛ» кремний кристаллический получают восстановлением углеродом из кварцитов в трехфазных рудно-

термических печах (РТП) мощностью 16,5 и 25 МВ·А, работающих на переменном токе [5–7]. РТП оснащены угольными электродами, рудным сырьем служит кварцит Черемшанского месторождения, в качестве восстановителей на предприятии применяют комбинацию углеродсодержащих материалов в различных соотношениях: древесный уголь, нефтяной кокс, каменные угли Казахстанского и Колумбийского производств. Кремний после плавки рафинируют в ковшах с получением товарного рафинированного продукта. Однако при плавке на предприятии образуются отходы (пыль циклонов, шламы мокрой газоочистки, рафинировочные шлаки), содержащие ценные компоненты и являющиеся в связи с этим перспективным вторичным сырьем. Так как рафинировочные шлаки всегда содержат элементный кремний, их возможно перерабатывать с целью как доизвлечения кремния, так и для утилизации данного техногенного продукта кремниевого производства.

### **Пути переработки шлаков кремниевого производства**

Шлаки, образующиеся при производстве и рафинировании металлургического кремния, находят применение в черной металлургии для раскисления стали, поскольку содержат в своем составе элементный кремний [8–10]. Патентов и других научных публикаций, посвященных рециклингу и переработке кремнийсодержащих шлаков промышленного производства металлургического кремния, немного. Но опубликованные данные представляют, несомненно, научный интерес.

Российские ученые предлагают способ (патент № RU2690877C1 от 06.06.2019), который может быть использован в производстве технического кремния и ферросилиция [11]. Способ включает приготовление шихты из шлака, полученного при рафинировании кремния, с введением шлакообразующих и растворителя, плавление шихты и выдержку, охлаждение расплава и отделение металлической фазы от шлака. В качестве шлакообразующих компонентов используют оксиды алюминия и кальция, а в качестве растворителя – железо в виде стальной стружки. Плавление и выдержку проводят при темпе-

ратуре не ниже 1600°C, при этом получают металлическую фазу, состоящую из сплава кремния и железа, и вторичный шлак следующего содержания, мас. %: SiO<sub>2</sub> 46,4-52,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,3-19,4; CaO 30,2-34,54. Технический результат заключается в выделении из шлака металлической фазы кремния в виде сплава кремния и железа. Недостатком известного способа является то, что остаточное содержание кремния достаточно высоко, что требует дополнительных операций для доизвлечения кремния.

Изобретение (патент № CN106744978В от 12.03.2019) относится к области переработки кремниевого шлака с выделением кремния в виде слитка [12]. Предлагаемый метод позволяет повысить эффективность выплавки кремния, значительно увеличивает выход кремния и снижает расходы на производство.

Процесс получения кремниевых слитков включает в себя: выплавку кремния в среднечастотной индукционной печи (время разогрева составляет от 12 до 15 минут); удаление образовавшегося шлака и разливку в форму. 15–20 % кремния от объема кремния, выплаваемого в среднечастотной индукционной печи, резервируется в качестве исходного расплавленного материала для следующей плавки. Оставшееся количество расплавленного кремния разливается в форму с получением слитков кремния. Слабая проводимость расплавленного кремния используется для генерации тепла в индукционном нагреве. В качестве исходного сырья используется промышленный кремниевый шлак. Разделение кремния и шлака основано на различии в их температурах плавления. После снятия шлака с поверхности расплава специальным устройством образуется после кристаллизации слиток кремния. Использование индукционной печи емкостью 3,5 т для выплавки кремния позволяет увеличить производительность одной плавки до 5 т (по сравнению с максимальной емкостью тигля для плавки кремниевого шлака в 20 кг) и значительно повысить эффективность производства за счет достаточно короткого времени изготовления слитков (от 80 до 100 минут). Недостатками предлагаемого способа являются необходимость перемешивания жидкости в печи и сложность удаления отра-

ботанного шлака с поверхности образовавшегося кремния.

Известен способ очистки кремниевого шлака (патент № CN107055542В от 16.04.2019), содержащего следующие компоненты: кремний, оксиды железа, кальция, алюминия, магния и кремнезем [13]. Вначале измельчают кремниевый шлак для получения материала с диаметром частиц 70–100 мм. Из него после плавки получают первичный черновой кремний. Данный черновой кремний измельчают с получением частиц диаметром не выше 20 мм. Далее данный второй измельченный материал подвергается классификации с получением 8 классов: 0,1~0,5 мм, 0,6~1,0 мм, 1,1~4,0 мм, 4,1~8,0 мм, 8,1~12,0 мм, 12,1~15,0 мм, 15,1~17,0 мм, 17,1~20,0 мм. Гравитационным обогащением получают два продукта: металлический кремний с содержанием от 15 до 50 % Si, хвосты – с менее 15 % Si. Такой содержащий кремний материал после второй сортировки можно вводить в переплавку для получения кремния. Шлак после переплавки может вновь быть подвергнут разделению, и хвосты могут быть использованы в производстве цемента. Данный метод позволяет утилизировать металлический кремний, содержащийся в кремниевом шлаке. Недостаток способа – многоэтапность сортировки, которая приводит к общей низкой производительности переработки кремниевого шлака.

В изобретении (патент № CN110078082А от 02.08.2019) описывается способ переработки кремниевого шлака в среднечастотной печи [14] для снижения оксида алюминия в продукте. Способ включает несколько стадий: шихта на основе кремниевого шлака загружается в печь и расплавляется, при этом содержание десиликонирующего агента должно составлять 0,2 части от массы шлака. Данный агент представляет собой смесь материалов: оксид железа: известь: флюорит: жидкое стекло в соотношении 7: 1: 1,5: 0,5. Десиликонирующий агент добавляется в печь для регулирования температуры в среднечастотной печи (1430~1510°C) и доводится содержание  $CO_2$  в печи до 5 % ~ 10 %. После завершения реакции в печи жидкий шлак выливается в ковш, перемешивается и снимается пена. В ковш добавляется десиликонирующий

агент. Известь и флюорит добавляют в качестве полезных компонентов, создающих реакционную среду с сильной основностью, снижают температуру плавления шлака, и, следовательно, снижают вязкость жидкого кремниевого шлака. Затем продукт фильтруется, твердая фаза рециркулируется.

Изобретение (патент № CN111232988А от 05.06.2020) предлагает способ эффективного отделения кремния и шлака в промышленном кремниевом шлаке [15]. Согласно предлагаемому способу расплавленный промышленный кремниевый шлак выливают в резервуар с охлаждающей средой для закалки в воде с постоянной скоростью для быстрого охлаждения, а затем подвергают разделению твердой и жидкой фаз и дегидратации для получения смеси гранулированного элементного кремния и шлака; частицы кремния и шлака имеют разные цвета. Разделение сортировочной машины позволяет получать частицы элементного кремния и частицы шлака. Далее отделение кремния и частиц шлака предлагается проводить флотационным методом. Преимущества этого метода заключаются в простоте реализации в промышленном масштабе, высокоэффективной переработке и дальнейшему возможному использованию элементного кремния, содержащегося в кремниевом шлаке, низкую стоимость производства.

Авторы изобретения (патент № RU2209683С2 от 10.08.2003) предлагают способ сортировки шлаков кремниевого производства, основанный на сепарации составляющих шлаков [16]. В результате доизвлекается дополнительное количество целевого продукта. Сепарацию осуществляют рентгенометрическим методом по характеристическому излучению стронция или кальция. Предложенный способ обладает преимуществами: утилизация отвальных шлаков с извлечением дополнительного количества ценного кремния, повышение экологичности предлагаемой технологии, снижение себестоимости конечной продукции. Недостатком данного изобретения является использование процессов дробления и сортировки, требующих больших временных и финансовых затрат.

Изобретение (патент ВОИС (PCT)

№ WO2018103714A1 от 14.06.2018) относится к разработке полезной модели для отделения кремниевого шлака флотационным методом [17]. Аппаратура для отделения кремниевого шлака флотацией включает контейнер для жидкой суспензии, контейнер для обработки кремниевого шлака, процессор и локальный контроллер, подключенный к процессору. Также система включает модуль подачи суспензии и перемешивающее устройство. Модуль подачи соединен с модулем сбора чистого кремния и модулем сбора примесей. Система отличается стабильной работой, низкими затратами и пригодна для промышленной реализации. Однако предлагаемая полезная модель, основанная на использовании метода флотации в системе отделения кремния от включений шлака, включает в себя значительное количество приборов, что может затруднить проверку и устранение возникающих проблем непосредственно в производственном процессе.

В предлагаемом изобретении (патент № CN104909370B от 22.03.2017) для выделения кремния используется различие в плотностях элементного кремния, содержащегося в рафинировочном шлаке, и других оксидов, сосуществующих с кремнием в шлаке, где посредством введения тяжелой жидкости элементный кремний отделяется от других оксидных соединений [18]. Настоящее изобретение относится к способу выделения элементного кремния из промышленного кремниевого шлака. Отделение производится в несколько этапов: измельчение промышленного кремниевого шлака на частицы крупностью менее 1 см с помощью щековой дробилки; измельчение частиц шлака на более мелкие частицы (содержание частиц с размером -200 меш должно быть не менее 60 %), вмешивание жидкости для предварительной обработки твердых частиц в течение 1~10 мин., количество вводимой тяжелой жидкости (бромформа – трибромметана  $CНВ_3$ ) для предварительной обработки составляет от 1 % до 5 % массы твердых частиц; затем разделение в центрифуге непрерывного действия частиц предварительно обработанного бромформом с получением более легкого продукта. После сушки можно получить материал с элементным кремнием в качестве ос-

новного компонента.

Жидкость для предварительной обработки представляет собой раствор с добавкой 0,05 %~0,15 % углеводородного органического растворителя (например, керосина или масла № 2 (с молекулярной формулой  $C_{10}H_{17}OH$ )). В качестве разбавителя используется дегидрированный этиловый спирт. Плотность жидкости составляет 2,45–2,55 г/см<sup>3</sup>.

Объектом исследований явились образцы промышленных рафинировочных шлаков различных заводов, производящих металлургический кремний:

Юньнаньского (Yunnan factory): Si 21 %,  $SiO_2$  34,2 %,  $Al_2O_3$  20,1 %, CaO 23,84 %, MgO 0,33 %,  $Fe_2O_3$  0,51 %;

Синьцзянского (Xinjiang): Si 20,1 %,  $SiO_2$  34,7 %,  $Al_2O_3$  20,6 %, CaO 23,6 %, MgO 0,44 %,  $Fe_2O_3$  0,65%;

заводе в Хэйлункинге (Heilungkiang): Si 18 %,  $SiO_2$  32,72 %,  $Al_2O_3$  22,6 %, CaO 25,74 %, MgO 0,31 %,  $Fe_2O_3$  0,63 %.

Предлагаемый метод выделения кремния из шлаковой фазы рафинировочного шлака имеет преимущества: удобство в эксплуатации и невысокую стоимость. В результате были получены материалы, содержащие более 99 % кремния. Данный материал плавят при высокой температуре для получения промышленного металлургического кремния или его можно непосредственно использовать в качестве восстановителя металлов в других отраслях металлургии. К недостаткам можно отнести использование органических соединений.

## Заключение

Таким образом, рафинировочные шлаки кремниевого производства могут служить источником дополнительного получения кремния, поскольку содержат элементный кремний. Существуют различные способы переработки и утилизации шлаков кремниевого производства, в результате которых кремний возможно выделить в элементном состоянии (в виде слитка) либо в виде сплавов. Шлаки кремниевого производства возможно рационально использовать для доизвлечения кремния, повышая тем самым в целом эффективность производства металлургического кремния.

1. Сизяков В. М., Власов А. А., Бажин В. Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России // Цветные металлы. 2016. № 1. С. 32–38.
2. 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>. (20.02.2022).
3. Патрушов А. Е., Немчинова Н. В., Черных В. Е., Тютрин А. А. Современные методы переработки техногенного сырья электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 4. С. 183–190.
4. Nemchinova N. V., Leonova M. S., Tyutrin A. A., Bel'skii S. S. Optimizing the Charge Pelletizing Parameters for Silicon Smelting Based on Technogenic Materials // Metallurgist. 2019. Vol. 63. Iss. 1–2. P.115–122. <http://doi.org/10.1007/s11015-019-00800-3>. (21.10.2021).
5. Гасик М. И., Гасик М. М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 456 с.
6. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions // The Minerals, Metals & Materials Society. 2012. P. 195–203. <https://doi.org/10.1002/9781118364765.ch24>. (21.01.2022).
7. Vangskåsen J. Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process, NTNU-Trondheim. 2012. 68 p.
8. Dan Q., Shuai L., Jian G.Z., Xiu J.P., Yong N., Ye X.L., Yu C. Study on physical and chemical properties of industrial silicon slag // Silicon. 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-377869/v1>. (21.01.2022).
9. Немчинова Н. В., Тютрин А. А., Бузикова Т. А. Исследование шлаков пирометаллургии кремния // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2015. Т.8. № 4. С. 457–467.
10. 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.
11. Патент № 2690877, Российская Федерация, С22В 7/04, С01В 33/06. Способ выделения металлического кремния из шлака технического кремния / И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. Е. Ходосов, А. В. Проровский, А. И. Карлина, К. С. Ёлкин; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет!». Заявл. 27.09.2018; опубл. 06.06.2019. Бюл. № 16.
12. Патент № CN106744978В Китай, МПК С01В 33/037. A kind of technique carrying out melting production silicon ingot using silicon slag / Yang Shi Zhou Xu; заявитель и патентообладатель Chengdu Sili Kang Polytron Technologies Inc. Заявл. 09.12.2016; опубл. 12.03.2019.
13. Патент № CN107055542В Китай, МПК С01В 33/021. The method for handling siliceous silicon slag / Bi Hongxing, Wang Jikun, Wang Jianbo, He Xia, Zhang Hongyao, Lu Guohong, Zhao Xingfan, Guo Mingshan, Yang Mingyao, Wang Guowei, Luo Wenbo, Zhang Zhongyi, Yang Guiming, Wang Zhengyong, Fan Fengwei, Zhang Shukang, He Kaiwei, Yang Guoping, Yang Jundong, Li Qiao, Zhang Li; заявитель и патентообладатель Yunan Yongchang Silicon Industry Co. Ltd.. Заявл. 18.11.2016; опубл. 16.04.2019.
14. Патент № CN110078082А Китай, МПК С01В33/12. A method of silicon slag is recycled with intermediate frequency furnace / Hsien-Chung Chou; заявитель и патентообладатель Xinjiang Taiyuda Environmental Technology Co., Ltd.. Заявл. 06.05.2019; опубл. 02.08.2019.
15. Патен. № CN111232988А Китай, МПК С01В33/037. Method for efficiently separating slag silicon from industrial silicon slag / Wei Kuixian, Tan Ning, Ma Wenhui, Han Shifeng; заявитель и патентообладатель Kunming University of Science and Technology. Заявл. 10.04.2020; опубл. 05.06.2020.
16. Патент № 2209683, Российская Федерация, В03В 13/06. Способ сортировки шлаков производства кремния / П.Н. Антонов, В.А. Федосенко, Ю.О. Федоров, И.У. Кацер; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Кремний». Заявл. 29.08.2001; опубл. 10.08.2003. Бюл. № 22.
17. Патент № WO2018103714А1 WIPO (PCT), МПК В03Д1/14. System for silicon slag separation using floatation method / Yang Shi Zhou Xu; заявитель и патентообладатель Chengdu Silicom Technology Co., Ltd.. Заявл. 09.12.2016; опубл. 14.06.2018.
18. Патент № CN104909370В Китай. Method for sorting monatomic silicon from industrial silicon refining slag / Chu Shaojun, Ni Shanqiang, Chen Peixian, Han Peiwei, Zhang Guohua; заявитель и патентообладатель University of Science and Technology Beijing USTB. Заявл. 01.06.2015; опубл. 22.03.2017.

### Информация об авторах / Information about the Authors

**Ван Виен Хоанг,**  
аспирант,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
[hoangvanvien01121994@mail.ru](mailto:hoangvanvien01121994@mail.ru)

**Van W. Hoang,**  
Postgraduate Student,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation,  
[hoangvanvien01121994@mail.ru](mailto:hoangvanvien01121994@mail.ru)

**Андрей Александрович Тютрин,**  
кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры металлургии цветных металлов,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
an.tu@inbox.ru

**Николай Владимирович Евсеев,**  
кандидат технических наук, директор,  
ООО «Фирма «Сплав»,  
664047, г. Иркутск, Советская ул., д.55,  
Российская Федерация,  
splav93@mail.ru

**Andrey A. Tyutrin,**  
Cand. Sci. (Technics),  
Associate Professor, Department of Non-Ferrous Metals  
Metallurgy,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
an.tu@inbox.ru

**Nikoly V. Evseyev,**  
Cand. Sci. (Engineering), Director,  
LLC "Company "Splav"  
55 Sovetskaya St., Irkutsk, 664047,  
Russian Federation,  
splav93@mail.ru