

Металлургия техногенных и вторичных ресурсов Metallurgy of recycled and secondary resources

Обзорная статья
УДК 669.782, 669.054.8
DOI: 10.14529/met260206

О СПОСОБАХ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Н.В. Немчинова, ninavn@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

В.Н.Т. Ву, vungoctung2017@gmail.com

А.А. Тютрин, an.tu@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

А.Н. Баранов, a_baranov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия*

Аннотация. Целью данной работы явилось проведение аналитического обзора по методам переработки кремнийсодержащих техногенных отходов, образующихся при карботермическом производстве металлургического (технического) кремния MG-Si и кремния полупроводникового, электронного сорта: печных и рафинировочных шлаков, некондиционного кремния, отходов литья, резки и механической обработки кремниевых полупроводниковых изделий. Описаны методы механического обогащения, термической и химико-термической обработки кремнийсодержащих шлаков с извлечением кремния в виде сплавов (силумина, ферросилиция). Показано, что комбинирование механических, термических и пирометаллургических подходов позволяет повысить извлечение кремния до 90–96 %, снизить удельный расход энергии и сырья при выплавке кремния, минимизировать негативное воздействие на окружающую среду. Также отходы как растительного, так и техногенного происхождения были рассмотрены в качестве сырьевых материалов (кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя) для возможной выплавки MG-Si в руднотермических печах: микросилика (пыль электрофильтров кремниевого производства), рисовая и овсяная шелуха, биоуголь, отработанный самообжигающийся анод алюминиевого электролизера и др. Обсуждены преимущества, недостатки и перспективы промышленной реализации каждого метода. Показано, что современной тенденцией развития современной металлургии является комбинирование различных технологий для повышения экономической и экологической эффективности переработки кремнийсодержащего техногенного сырья, что является актуальными вопросами и способствуют дальнейшему развитию исследований в данной области.

Ключевые слова: металлургический кремний, кремнийсодержащие отходы, извлечение кремния, рафинировочный шлак, микросилика, углеродистый восстановитель, окомкование шихты

Для цитирования: О способах переработки кремнийсодержащих техногенных отходов / Н.В. Немчинова, В.Н.Т. Ву, А.А. Тютрин, А.Н. Баранов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2026. Т. 26, № 2. С. 59–74. DOI: 10.14529/met260206

METHODS FOR RECYCLING SILICON-CONTAINING TECHNOGENIC WASTE

N.V. Nemchinova, ninavn@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

V.N.T. Vu, vungoctung2017@gmail.com

A.A. Tyutrin, an.tu@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

A.N. Baranov, a_baranov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Abstract. The aim of this work was to conduct an analytical review of methods for processing silicon-containing technogenic waste generated during the carbothermic production of metallurgical (technical) grade silicon MG-Si, as well as semiconductor and electronic grade silicon: furnace and refining slags, off-spec silicon, waste from casting, cutting, and mechanical processing of silicon semiconductor devices. Methods of mechanical beneficiation, thermal and chemical-thermal treatment of silicon-containing slags with the recovery of silicon in the form of alloys (silumin, ferrosilicon) are described. It is shown that combining mechanical, thermal, and pyrometallurgical approaches allows increasing silicon recovery to 90–96%, reducing the specific energy and raw material consumption in silicon smelting, and minimizing the negative environmental impact. Furthermore, wastes of both plant and technogenic origin were considered as raw materials (silica-containing raw materials and carbon reducing agents) for potential MG-Si smelting in ore-smelting furnaces: microsilica (dust from electric filters of silicon production), rice and oat husks, biochar, spent self-baking anodes from aluminum electrolyzers, etc. The advantages, disadvantages, and prospects for industrial implementation of each method are discussed. It is shown that the current trend in the development of modern metallurgy is the combination of various technologies to improve the economic and environmental efficiency of processing silicon-containing technogenic raw materials, which are relevant issues and contribute to the further development of research in this area.

Keywords: metallurgical-grade silicon, silicon-containing waste, silicon recovery, refining slag, microsilica, carbonaceous reductant, charge pelletizing

For citation: Nemchinova N.V., Vu V.N.T., Tyutrin A.A., Baranov A.N. Methods for recycling silicon-containing technogenic waste. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2026;26(2):59–74. (In Russ.) DOI: 10.14529/met260206

Введение

Ресурсо- и энергосбережение – одна из основных стратегических целей развития металлургической отрасли Российской Федерации на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 г. [1]. В настоящее время продвижение и реализация технологических решений, направленных на решение вопросов по повышению эффективности за счет решения вопросов по экономии энергии и ресурсов, является определяющим фактором в поддержании конкурентоспособности металлургии среди других секторов экономики.

В связи с масштабами промышленного производства и развития всех его отраслей неуклонно растет спрос на металлический, металлургический (технический) кремний MG-Si (от англ. Metallurgical Grade Silicon), используемый в качестве основного легирующего элемента для изготовления различных сплавов и основы для изготовления химической и полупроводниковой продукции.

Производство MG-Si осуществляется в электродуговых (руднотермических печах (РТП)) [2–6] при температуре свыше 2200 °C из кварцевого рудного сырья (кварца, кварцита) и углеродистого восстановителя (в качестве восстановителя используют смесь древесного угля, нефтяного кокса, каменного угля различных производителей, древесной щепы). Данный карботермический процесс относится к энергоемкому производству, в связи с этим разработка технологических решений, направленных на экономию сырьевых ресурсов, улучшение процесса выплавки кремния, повышение общего извлечения кремния в технологическом цикле, в том числе и при переработке кремнийсодержащих отходов, является актуальной.

К техногенным отходам, образующимся в технологическом цикле получения кремния и которые могут служить источниками для извлечения кремния, относятся печной шлак (шлак на подине РТП), кремнеземсодержащая

пыль отходящих газов (микросилика), рафинировочные шлаки (после окислительного рафинирования), некондиционный (низкого качества) кремний, отходы от литья и механической обработки кремниевых изделий, отходы от производства полупроводникового кремния и кремния электронного сорта. Также в процессе получения кремния карботермическим способом в качестве сырьевых материалов (кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя) возможно использовать техногенное сырье как растительного (природного), так и промышленного характера.

Для решения проблем переработки техногенного сырья в настоящее время накоплен значительный исследовательский опыт по переработке и использованию кремнийсодержащих отходов в качестве сырья для получения MG-Si. При этом не только уменьшается негативное воздействие на окружающую среду, но и повышается общая эффективность и снижаются затраты на производство кремния.

Существует несколько способов (методов) переработки кремнийсодержащих отходов с целью получения MG-Si.

**Способы переработки
кремнийсодержащих отходов
Методы механического отделения
частиц металлического кремния
от твердой шлаковой фазы, основанные
на различии в физических свойствах**

В китайском патенте CN111153408A [7] предлагается метод извлечения MG-Si из кремнийсодержащего шлака, образующегося после окислительного рафинирования, с помощью гравитационного обогащения в циклоне. Метод основан на разнице в плотностях между кремнием (более легким) и шлаком (более тяжелым). Шлак измельчается до частиц размерами 0,5–5,0 мм, затем разделяется в циклоне с жидкой средой плотностью 2,4–2,5 г/см³ (в качестве среды используется магнетитовая суспензия в воде). Полученный продукт после разделения и сушки имеет более высокое содержание кремния. Преимуществами метода являются низкая стоимость, легкая регенерация среды, при этом эффективность извлечения достигает 50–60 %. Однако недостатками являются необходимость использования специализированного оборудования, строгий постоянный контроль плотности жидкости и невысокая чистота извлечен-

ного кремния из-за наличия примесей легких металлов.

Для повышения чистоты извлекаемого кремния (> 99 %) авторами китайского патента CN104909370B [8] предлагается метод, аналогичный вышеописанному, но с использованием в качестве разделяющей среды раствора на основе трибромметана (CHBr₃) с этанолом плотностью 2,45–2,55 г/см³. Шлак измельчается до размера частиц менее 0,074 мм. К достоинствам данного способа можно отнести высокую чистоту получаемого продукта, однако используемые химические вещества являются токсичными, а затраты на тонкое измельчение шлака при этом значительны.

Китайский патент CN107055542B [9] описывает менее токсичный метод переработки кремнийсодержащего шлака для извлечения металлического кремния путем комбинации нескольких механических стадий и гравитационного обогащения на различных уровнях. Процесс включает несколько этапов. Первичное дробление шлака до размера частиц < 200 мм и обогащение для извлечения крупных частиц кремния; оставшуюся часть шлака дополнительно измельчают до < 12–20 мм и направляют на гравитационное обогащение, где в качестве оборудования используют концентрационный стол, отсадочную машину, циклон. При разделении образуются кремний, промежуточный продукт и хвосты. Промежуточный продукт возвращается на повторную обработку, а частицы MG-Si переплавляются в товарный продукт. Преимущество метода заключается в извлечении частиц кремния различных размеров, что минимизирует потери; переработанный шлак содержит менее 15 % кремния и может использоваться в качестве добавки к цементу. Однако недостатком предлагаемого способа является сложность процесса, требующего использования комбинации дробильного, сортировочного и обогащающего оборудования, и эффективность процесса значительно зависит от точного контроля размера частиц и параметров работы на каждом этапе.

Полностью отличаясь от вышеуказанных способов, метод, описанный в патенте китайских исследователей CN111232988B [10], предлагает переработку рафинировочного шлака кремниевого производства непосредственно в расплавленном состоянии с целью извлечения MG-Si. Жидкий шлак сливается непосредственно в емкость с водой (имеющей темпера-

туру 25–50 °C) со скоростью 20–100 кг/мин. Термический удар приводит к растрескиванию шлака на частицы размером от 2 мм до 3 см и одновременно высвобождает частицы MG-Si из шлака. Смесь частиц после водной закалки подается в оптический сепаратор. Здесь на основе различий в цвете, яркости и оттенке между кремнием (светлый, металлический) и шлаковой фазой (темная, серая) происходит разделение (подачей сжатого воздуха при высоком давлении) на два типа частиц, достигающее производительности 2–50 т/ч. Шлак, содержащий остатки кремния, измельчается и подвергается флотации с использованием смеси керосина/дизельного топлива (собиратель), вспенивателя (например, соснового масла) и жидкого стекла/лимонной кислоты (подаватель) для дальнейшего извлечения кремниевого порошка чистотой 96–99 %. Общее извлечение MG-Si при данном способе достигает 90–96 %; процесс достаточно прост по сравнению с традиционными методами дробления и обогащения. Однако недостатком является то, что метод применим только для расплавленного шлака непосредственно на предприятии и не может перерабатывать уже имеющиеся накопленные объемы шлака; также оптический сепаратор является дорогостоящим оборудованием и требует специальных навыков его эксплуатации; при флотации образуются отходы, требующие переработки.

В целом методы механического разделения MG-Si от шлака имеют низкие эксплуатационные расходы. Однако эффективность извлечения и чистота получаемого кремния невысоки, поэтому они подходят в основном в качестве предварительного этапа перед использованием в последующих стадиях очистки. Среди предложенных способов методы гравитационного обогащения в циклоне с жидкой средой [7–9] имеют преимущества при переработке больших объемов исходного материала, в то время как применение оптической сепарации [10] обеспечивает более высокую точность, но требует использования дорогостоящего оборудования.

Методы термической обработки кремнийсодержащих шлаков

В патенте CN106744978A [11] авторами предлагается метод плавки отходов – кремнийсодержащего шлака – в среднечастотной индукционной печи для извлечения кремния и получения его в виде чушек. Главным пре-

имуществом является высокая производительность (3,5–5 т на одну плавку) и быстрое время запуска печи (всего 12–15 мин). В исследованиях авторы используют слабую электропроводность жидкого кремния для нагрева, и печь работает в диапазоне частот 100–140 Гц (ниже стандартного для обычных среднечастотных печей – 150–10 000 Гц) для поддержания индукционного нагрева. Шлак как наиболее легкая фаза всплывает на поверхность и удаляется, а оставшийся жидкий кремний разливается в чушки, при этом 15–20 % полученного MG-Si остается в печи для следующей плавки. Для перемешивания используются деревянные шесты вместо графитовых стержней, чтобы избежать загрязнения углеродом и снизить затраты в целом. Поскольку твердый кремний не индуцирует ток для нагрева, для начала процесса необходимо наличие жидкого кремния в печи либо использование других материалов (железо, алюминий, графит) для запуска. Используемый диапазон частот 100–140 Гц выходит за стандартные параметры эксплуатации оборудования, требует строгого контроля и может повлиять на срок службы печи. Чистота кремния после плавки не указана, возможно, потребуются применение дополнительных этапов рафинирования для достижения более высокого качества целевого продукта, что приведет к увеличению себестоимости полученного MG-Si.

Другой метод, также связанный с переплавкой отходов шлака, описан в международной заявке на патент WO2020/221419A1 [12]. Отходы шлака от производства кремния содержат значительное количество (до 35 %) механически увлеченного MG-Si в виде мелких частиц. Для отделения данного кремния шлак переплавляется при температуре выше 1500 °C, затем выдерживается для того, чтобы жидкий кремний с более низкой плотностью всплыл на поверхность шлакового слоя, при этом образовывалась так называемая линза. Затем температуру снижают ниже 1520 °C и погружают охлаждаемое устройство (полый графитовый стержень с закрытым запаянным концом, внутри которого циркулирует поток азота 130 л/мин), в жидкий кремний. Происходит переохлаждение кремния, жидкий кремний кристаллизуется на поверхности этого устройства, и через 2 мин получается кремний чистотой 99,96 %. Метод может перерабатывать горячий шлак непосредственно из производственной печи или холодный шлак после

переплавки, его можно даже смешивать с другими отходами кремния. Эффективность разделения снижается, если шлак содержит много легких фаз, таких как остаточный углерод или SiC. Требуется сложное специализированное оборудование, такое как охлаждаемый графитовый палец и система подачи азота под давлением. Однако данный метод пока не подходит для масштабирования до промышленного уровня.

В патенте CN108675306A [13] авторами предлагается метод, сочетающий химический и термический виды обработки для извлечения металлического кремния высокой чистоты из шлака. Процесс состоит из трех основных этапов: на первом этапе шлак измельчается (10–20 меш), смешивается с раствором NaOH с концентрацией 18–20 моль/дм³, выдерживается при 30–50 °С в течение 48–72 ч с перемешиванием каждые 2 ч (для разрушения связи между металлическим кремнием и силикатной шлаковой фазой и для частичного растворения примесей). На следующем этапе смесь после щелочной обработки смешивается с синтетическим флюсом, основными компонентами которого являются CaO, Al₂O₃, SiO₂ и Na₂O. Смесь тщательно перемешивается, образуя шихту для плавки. На заключительном этапе температура в печи медленно повышается до 1550–1750 °С со скоростью 15–30 °С/мин и шихта выдерживается в течение 1–2 ч. При этой температуре кремний полностью расплавляется, имеет низкую вязкость и, будучи легче жидкой шлаковой фазы, всплывает на поверхность. Жидкий кремний отделяется и разливается в слитки. Эффективность извлечения составляет более 85 %, а чистота извлеченного кремния достигает более 99,2 %. Продукт далее можно использовать непосредственно в промышленности без дополнительного рафинирования. Однако в предлагаемом способе используется дорогостоящий NaOH высокой концентрации. По сравнению с другими методами, время обработки больше, возникают дополнительные затраты на реагенты и флюс, отработанный щелочной раствор может загрязнять окружающую среду, а оставшийся вторичный шлак требует переработки.

Для твердых отходов, содержащих кремний от производства поликристаллического кремния, авторы китайского патента CN113860314A [14] предлагают метод переработки, сочетающий использование кислот

и термической обработки для извлечения MG-Si. Суть метода заключается в выдержке образцов в смеси кислот (HCl, HF, HNO₃) в течение 24 ч для выщелачивания примесей. HF разрушает структуру силикатов, HCl растворяет металлы (Fe, Al, Ca, Cu), HNO₃ окисляет и удаляет поверхностный слой из SiO₂. Затем образцы промываются и высушиваются, получаемый обогащенный кремнием остаток гранулируется до частиц размером 5–10 мм в грануляторе, далее плавится в смеси со шлакообразующими добавками, в результате чего получается MG-Si в виде чушек чистотой 97,8–98,1 %. Авторы указывают, что этот метод позволяет перерабатывать трудноутилизируемые отходы и экономить ресурсы, а кислотные растворы могут быть повторно использованы. Однако недостатками являются использование концентрированных кислот, особенно чрезвычайно токсичной и коррозионно-активной фтористоводородной кислоты; длительное время обработки (≥ 24 ч) и образование вторичных отходов, требующих дополнительной переработки, что увеличивает эксплуатационные расходы. Масштаб испытаний, по данным авторов патента, составляет 100 кг на партию, поэтому необходимы дальнейшие исследования для оценки возможности применения данных гранул в промышленном масштабе.

В целом методы термической обработки (включая индукционную плавку и химико-термическую обработку) имеют явные преимущества: способность перерабатывать большие объемы отходов, достижение высокой эффективности извлечения кремния (80–90 %) и получение продукта в виде слитков кремния, имеющих непосредственную коммерческую ценность. Однако общими недостатками этой группы способов являются высокие энергопотребление (температура обработки часто превышает 1500 °С), капитальные затраты на используемое оборудование, а также образование вторичных шлаков, требующих утилизации. Такие способы, как индукционная плавка в среднечастотной печи [11] или выделение кремния на охлаждаемой поверхности, погруженной в линзу кремния [12], показывают перспективность извлечения кремния довольно высокой чистоты (> 99 %), но ограничены лабораторными экспериментами. В то время как методы, сочетающие щелочную обработку перед плавкой [13] или кислотное выщелачивание примесей с после-

дующей термической обработкой [14], способствуют повышению чистоты получаемого MG-Si, но создают проблемы с утилизацией вновь образующихся отходов. Для оптимизации энергозатрат необходимо, например, снижать температуру обработки (путем добавления флюсов) и использовать комбинацию с механическим обогащением перед плавкой.

Методы извлечения кремния из рафинировочных шлаков в виде сплавов

Используя алюминий в качестве агента, авторы патента RU2785528C1 [15] предлагают метод извлечения кремния из отходов производства кремния в виде сплава – силумина. Образцы шлака, содержащие Si, SiO₂, SiC, а также Al₂O₃ и CaO [16], измельчаются до частиц размером менее 5 мм и смешиваются с алюминием. Затем в смесь добавляются CaO и CaF₂ в качестве флюса для снижения температуры плавления и вязкости шлака. А на поверхность готовой шихты загружают защитный флюс (KCl, NaCl) для предотвращения окисления алюминия [17]. Шихта плавится при температуре 1300–1400 °С в течение 2 ч. В процессе плавки алюминий восстанавливает SiO₂ и кремний из шлака, образуя жидкий сплав Al–Si, который отделяется от вторичного шлака [18, 19]. В результате получается сплав с содержанием кремния 10,6–12,7 %; эффективность извлечения кремния достигает 77,8–91,2 %. Температура переработки шихты составляет 1300–1400 °С, что ниже, чем у других термических методов; это позволяет экономить энергию. Эффективность извлечения кремния из отходов превышает 90 %. Однако кремний находится в виде сплава – силумина, а не в виде чистого металла; вторичный шлак требует дальнейшего изучения для его утилизации. Все это может ограничивать применение данного способа в промышленности.

Вместо алюминия, используемого для извлечения металлического кремния из рафинировочных шлаков в виде силумина, авторы российского патента RU2690877C1 [20] предлагают использовать железо (стальной лом) в качестве агента для извлечения кремния в виде ферросилиция (Fe–Si). Отходы шлака, содержащие 10–44 % металлического Si, 15–75 % SiO₂, измельчаются, смешиваются со стальным ломом; Al₂O₃ и CaO добавляются в качестве флюсов для регулирования вязкости и температуры плавления шлака, шихта пла-

вится при температуре выше 1600 °С. Кремний в шлаке полностью реагирует с жидким железом, образуя сплав Fe–Si, который затем отделяется от вторичного шлака (состава SiO₂, Al₂O₃, CaO). Этот метод позволяет практически полностью извлечь кремний из шлака (содержание остаточного Si во вторичном шлаке, согласно патенту, составляет всего 0,004–0,006 %), а продуктом является ферросилиций, имеющий широкое применение [21]. Преимуществом является простота технологии, высокая эффективность извлечения, использование доступных отходов шлака. Однако высокая температура обработки (≥ 1600 °С) приводит к повышенному расходу электроэнергии.

Методы переработки кремнийсодержащих отходов производства высокочистого кремния

В европейском патенте ES2961682T3 [22] предлагается процесс получения кремния «солнечного» качества из SiO₂ и CaO, полностью заменяя карботермический метод алюминотермической реакцией в сочетании с противоточной схемой и замкнутым циклом рециркуляции сырьевых материалов. SiO₂ и CaO плавятся совместно с металлическим кремнием (ломом или обрезками основной части слитка после кристаллизации, этот кремний играет роль «ловушки» для примесей, особенно фосфора, способствуя очистке шлака) при 1600–1700 °С для получения чистого шлака CaO–SiO₂; этот шлак восстанавливается чистым ($\geq 99,99$ %) алюминием в печи при 1500–1600 °С; реакция экзотермическая, т. е. не требует подвода тепла извне. Полученный жидкий кремний подвергается очистке методом направленной кристаллизации, достигая чистоты $> 99,9999$ %, а часть слитка, обогащенная примесями, отрезается и возвращается в процесс. Образующийся шлак CaO–Al₂O₃ подвергается гидрометаллургической обработке для извлечения наноразмерного Al₂O₃ (высокой чистоты) и чистого CaO. Согласно патенту, этот метод обеспечивает значительную экономию энергии (2 кВт·ч/кг Si по сравнению с 11–13 кВт·ч/кг в рудотермических печах), практически не имеет выбросов CO₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃ или кремнийсодержащей пыли; эффективность извлечения достигает > 95 % и производится ценный побочный продукт – нано-Al₂O₃. Однако данный способ требует очень чистое исходное сырье и

является сложным с точки зрения организации технологического процесса.

В японском патенте JP2012020920A [23] авторы предлагают метод извлечения MG-Si из отходов от резки пластин, микросхем и т. д., содержащих кремний, оксид кремния (находящегося в виде пленки на поверхности пластин) и (или) карбида кремния (компонента абразивного инструмента, используемого для обработки кремниевых пластин). Данные отходы повторно расплавляют методом дугового разряда (угольным электродом) на основе шлака. Для формирования шлака при плавке отходов добавляются SiO_2 и CaO с соотношением CaO/SiO_2 от 0,1 до 4,0. Шлак с кремнийсодержащими отходами расплавляется, причем основным моментом является поддержание температуры расплавленного шлака выше 1750°C . Полученный MG-Si имеет меньшую плотность, чем шлак, поэтому всплывает на поверхность и собирается. Предлагаемый метод позволяет одновременно перерабатывать все три компонента отходов: металлический Si, SiO_2 и SiC для получения вторичного кремния, вместо их раздельной обработки. При добавлении железа (Fe) продуктом является ферросилиций (FeSi). Однако для получения ферросилиция требуются очень высокие температуры (выше 1750°C , вплоть до 2000°C), что приводит к значительному потреблению энергии и высоким затратам.

**Методы использования
кремнийсодержащих отходов
в качестве сырьевых материалов**

В авторском свидетельстве SU1535825A1 [24] исследователями предлагается метод переработки пыли электрофильтров (микросилики), образующейся при производстве кремния (содержащей около 80 % SiO_2) в качестве сырья, частично заменяющего кварцит. Предварительно перед возвратом в печь необходимо удалить примеси железа магнитной сепарацией. Пыль подвергается грохочению для классификации; фракция размером 0,04–4 мм проходит через электромагнитный сепаратор для отделения железосодержащих фаз (магнетит, гематит, Fe_3Si). Немагнитная, более чистая часть, смешивается с оставшейся фракцией, брикетируется и подается в РТП вместе с кварцитом и углеродистым восстановителем. В результате получается MG-Si с содержанием $\text{Fe} < 0,5\%$. Этот метод позволяет утилизировать отходы пыли, снизить расход кварцита

и восстановителя, а также сэкономить энергию благодаря использованию тепла горячей пыли. Однако эффективность удаления железа невысока: авторы указывают, что пыль после обработки все еще содержит 0,6–0,9 % Fe_2O_3 . Процесс грохочения и многократной магнитной сепарации увеличивает эксплуатационные расходы, а брикеты имеют низкую механическую прочность, что приводит к их разрушению при транспортировке.

В российском патенте 2151738C1 [25] авторами предлагается способ получения формованного материала из пыли электрофильтров газоочистки производства кремния в сочетании с нефтяным коксом (в качестве углеродного восстановителя) и 10–15%-ным водным раствором NaOH (в качестве щелочного связующего). В составе шихты для формования включаются 55–70 % нефтяного кокса, 25–50 % пыли электрофильтров и 3–5 % связующего, причем нефтяной кокс должен содержать не менее 70 % фракции крупностью до 8 мм. Данные компоненты перемешиваются, формуются в материал крупностью 6–50 мм и сушатся до влажности 6–8 %, что обеспечивает получение материала с механической прочностью 130–185 кг/брикет при 1200°C , пористостью 45–70 % при протекании реакции 23–38 мин. Этот формованный материал используется в количестве 10–30 % от массы шихты для производства MG-Si, что позволяет эффективно утилизировать техногенные отходы, одновременно снижая удельные расходы кварцита с 3,2–3,3 т/т продукции до 2,54–2,58 т/т и электроэнергии с 17,4–17,6 тыс. кВт·ч/т до 15,3–15,5 тыс. кВт·ч/т. Однако данный способ требует строгого контроля влажности и гранулометрического состава применяемого нефтяного кокса.

Известно, что все растения в клетчатке содержат кремний. Таким недорогим сырьем естественного происхождения является шелуха, образующаяся при очистке зерен риса. Наружная оболочка риса содержит целлюлозу, лигнин и кремнезем. Рисовая шелуха, будучи непригодной для людей и животных как пищевой продукт, частично используется в гидролизном производстве для получения дрожжей, но обычно сжигается или сбрасывается в отвал. Однако из рисовой шелухи после очистки и восстановления возможно получение Si чистотой 99,99 %. В результате пиролиза образуется «черная сажа», состоящая из 55 % кремнезема и 45 % углерода, что соответствует

соотношению $Si:C = 1:4$. Содержание углерода можно регулировать до любого уровня при использовании окислителя, например, углекислого газа или SiO_2 [26, 27]. К основным примесям в природной рисовой шелухе относятся Ca, Mg, Mn, Fe, содержание которых в виде оксидов и других соединений колеблется от 3 до 10 %. Такие примеси, как Mo, Ti, K, B, P, Cr, Ni либо отсутствуют, либо имеются в незначительных количествах.

Авторами [28] были проведены исследования по определению содержания примесей в рисовой шелухе Краснодарского края России. Данное сырье подвергли крекингу с получением «черной сажи» с последующим выщелачиванием в растворе кислот. Далее материал сжигали до полного освобождения от углерода с получением «белой сажи», состоящей практически из одного SiO_2 , химически обогащали также в смеси кислот. В результате обработки содержание примесей снизилось, %: Ca – на 91,7, Fe – 64, Mg – 80, Mn – 98,8, Al – 90, Ti – 98 [28]. Такой сырьевой материал можно использовать для получения кремния высокой чистоты. Однако нет данных о промышленной реализации процесса с использованием данных сырьевых материалов.

Другой способ по использованию техногенных отходов в качестве сырья предложен в международной заявке на патент WO2021228370A1 [29]. Авторы добавляют специально изготовленный гранулированный материал «Р» (на основе диоксида кремния) для повышения эффективности процесса восстановления в печи. Используется шихта, содержащая SiO_2 и C, в которой по крайней мере 0,5 % масс. традиционного SiO_2 заменяется материалом «Р». Этот материал изготавливается из пыли SiO_2 , очищенной золы от сжигания рисовой шелухи или диатомита и имеет следующие характеристики: содержание $SiO_2 \geq 25$ % масс.; соотношение масс аморфной фазы к кристаллической $\geq 70/30$; прочность на сжатие ≥ 10 Н на гранулу; размер частиц от 5 до 250 мкм и т. д. Шихта с «Р» окомковывается неорганическим или органическим связующим, в качестве связующего можно использовать отходы кремния полупроводникового сорта. Согласно проведенным исследованиям, гранулы «Р» способствуют ускорению реакции, уменьшают потери газообразного SiO и предотвращают образование стекловидных зон в печи. Данный метод характеризуется очень сложной технологией

изготовления гранул «Р», но позволяет эффективно перерабатывать трудно утилизируемые отходы пыли SiO_2 , способствуя их возврату в процесс в качестве сырья и снижая негативное воздействие на окружающую среду при хранении микросилики.

Используя метод брикетирования, в патенте RU2528666C2 [30] предлагается более простой процесс получения MG-Si: непосредственное использование микрокремнезема (в качестве рудного источника) и растительных отходов (овсяной шелухи, древесных опилок и т. д.) в качестве восстановителя. В шихте содержание микрокремнезема составляет максимум 20 % по массе и равномерно распределен. Сырьевые компоненты прессуются при определенной температуре и давлении без добавления внешних связующих, так как лигнин, содержащийся в растительном сырье, выступает в роли связующего. Полученные брикеты разделяются на отдельные гранулы, которые подвергаются пиролизу при 450–520 °С в бескислородной среде. Продуктом являются гранулы, обогащенные углеродом, с высокой пористостью и механической прочностью (сравнимой с древесным углем), которые могут использоваться в качестве сырья для плавки в электродуговых печах. Данный метод позволяет максимально использовать два вида техногенных отходов: микрокремнезем (отходы пирометаллургии кремния) и отходы сельскохозяйственной и деревообрабатывающей отраслей; также не требует применения связующих, что ведет к значительной экономии. Однако если содержание микрокремнезема превышает 20 %, механическая прочность брикетов снижается. А стадия пиролиза при 450–520 °С требует специализированного оборудования и постоянного контроля выбросов.

Вместо использования растительных отходов авторы патента RU2703084C1 [31] предлагают метод получения технического кремния из окатышей, использующих одновременно два вида отходов: пыль электрофильтров от электролитического производства алюминия и электрофильтровую пыль от производства кремния (микросилика) [32]. Кремниевая пыль служит источником SiO_2 , также в шихту добавляются мелкокристаллический Si и жидкое стекло (для получения пористой структуры шихты [33]). Пыль алюминиевого производства играет роль связующего и упрочняющего компонента в процессе окомкования.

Предлагаемый состав шихты: пыль электрофильтров (2–3 %), микросилика (22,5–27,5 %), углеродистый восстановитель (45–54 % – смесь древесного угля и нефтяного кокса в соотношении 1 : 1), частицы Si (3–5 %) и жидкое натриевое стекло (10–13 %), которые тщательно перемешиваются, окатываются до размера 3–5 см на тарельчатом грануляторе и сушатся при 50 °С в течение 30 мин. Готовые окатыши авторы предлагают добавлять к стандартной шихте в количестве 10 % (кварцит, древесный уголь и щепа) для плавки в руднотермической печи. Таким образом, этот метод позволяет эффективно утилизировать два специфических вида металлургических отходов непосредственно в металлургическом комплексе.

В российском изобретении RU2094372C1 [34] предлагается способ получения кремния, направленный на повышение выхода данного металлоида за счет утилизации тонкодисперсной пыли газоочистки – микрокремнезема (микросилики). Кварцит смешивают с углеродистым восстановителем и формованной пылью газоочистки. При этом пыль предварительно обрабатывают на стадии ее улавливания путем импульсного распыления разогретого жидкого органического связующего (каменноугольного пека или нефтяного битума) непосредственно в потоке запыленного газа. Обработанная и затем охлажденная пыль укрупняется в гранулы и подается в РТП. Данный метод позволяет вернуть в производство до 100 % уловленной пыли (включая наиболее трудноутилизируемую фракцию с частицами размером < 1 мкм), сократить расход сырья (кварцита и восстановителя) и снизить затраты на строительство и эксплуатацию шламовых полей [34].

В качестве кремнеземсодержащего сырья возможно использование боя кварцевой посуды, обломков трубок или тиглей при производстве аппаратов из кварцевого стекла, как указывают авторы [35]. Однако нет информации в открытых источниках об испытаниях (лабораторных, промышленных) данного вида сырья при плавке для получения кремния.

В патенте CN101962557A [36] авторами из КНР предлагается способ утилизации тепла отходящих газов производства MG-Si для пиролиза биомассы с получением восстановителя, которым можно заменить древесный уголь в карботермическом процессе. Высокотемпературные отходящие газы, имеющие темпера-

туру свыше 900 °С, из дуговой печи для выплавки MG-Si направляются в реактор для пиролиза биомассы. В качестве сырья используются отходы сельского хозяйства и деревообработки: солома, рисовая шелуха, кукурузные початки, древесные отходы и т. д. Тепло отходящих газов обеспечивает энергией процесс пиролиза (осуществляемый при 450–600 °С), преобразуя биомассу в биоуголь, который используется в производстве MG-Si в качестве восстановителя. Помимо биоугля образуются синтез-газ и ценные побочные продукты, такие как древесная смола и древесная уксусная кислота, которые могут быть непосредственно реализованы на рынке. Данный метод позволяет эффективно использовать тепло и снизить энергопотребление при производстве как биоугля, так и MG-Si. Согласно данному патенту, биоуголь заменяет древесный уголь, что способствует сохранению лесов и сокращению выбросов CO₂. Однако метод требует использования специального оборудования и организации технологического процесса для объединения системы газоочистки с системой пиролиза. Эффективность процесса также зависит от доступности и качественных характеристик сырья для получения биомассы.

Авторы китайского патента CN101673781A [37], в отличие от использования рисовой шелухи для получения биоугля, предлагают способ получения шихты из SiO₂ и C для выплавки поликристаллического кремния, используемого в солнечных батареях. Рисовую шелуху измельчают, сушат, затем подвергают низкотемпературному пиролизу (при 500–590 °С) в инертной среде для получения углерода и диоксида кремния. После этого шихту прокаливают на воздухе для выжигания избыточного углерода, доводя соотношение SiO₂ : C до 1 : 2. Полученную смесь дополнительно активируют микроволновым излучением при 500–590 °С в течение 5–10 мин, а затем рафинируют с помощью азотной и соляной кислот при температуре выше 100 °С. Процесс фильтрации и промывки повторяют трижды для удаления примесей (в частности, В и Р). В результате получается мелкодисперсный порошок, состоящий из аморфного SiO₂ и активированного углерода, высокой чистоты (общее содержание примесей составляет < 100 ppm (ppm = 10⁻⁴ % масс.), В < 0,8 ppm, Р < 0,5 ppm). Продукт можно брикетировать и использовать для выплавки кремния чистотой

99,99 % с возможностью дальнейшей очистки до качества «солнечного» кремния (99,9999 %). Несмотря на высокие показатели качества получаемого продукта, трехкратная обработка кислотой и промывка приводят к образованию кислых сточных вод, требующих утилизации.

В китайском патенте CN102442671A [38] предлагается способ использования композитного углеродного восстановителя из обеззолённых отходов кокса и биоугля для полной замены древесного угля в производстве MG-Si. Отходы коксовой пыли (с частицами < 25 мм) обрабатываются щелочью и кислотой для снижения золы (менее 5 %), летучих веществ (менее 3 %) и повышения содержания углерода более 85 %. Биоуголь производится путем высокотемпературного пиролиза сельскохозяйственных отходов (скорлупы грецких и кедровых орехов, рисовой шелухи, кукурузных початков и т. д.), имеет зольность < 5 %, содержание углерода > 60 % и летучих веществ < 30 %. Два компонента (кокс:биоуголь) смешиваются в массовом соотношении от 95:5 до 55:45 в зависимости от условий печи и требований к продукту. Эта смесь вместе с кварцитом (с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 98\%$ и частицами размером 25–150 мм) загружается в РТП для получения MG-Si. Преимуществами данного способа являются утилизация промышленных отходов коксовой пыли и сельскохозяйственных отходов, а также снижение потребности в добыче природных ресурсов. Предложенный восстановитель обладает высоким содержанием активного углерода, низкой зольностью, высокой механической прочностью и способствует стабильной работе печи, что приводит к снижению расхода электроэнергии. Испытания показывают, что получаемый кремний имеет чистоту > 99,5 % с низким содержанием примесей Fe, Al, Ca, отвечая требованиям промышленности. Однако для реализации предлагаемого способа требуются дополнительные инвестиции в организацию процесса удаления золы из кокса и пиролиза биомассы, что увеличивает первоначальные капитальные затраты. Качество и доступность отходов кокса и сельскохозяйственных отходов могут быть нестабильными в зависимости от сезона и региона.

В более поздней работе [39] автор предлагает заменить традиционные углеродные восстановители углеродом отработанных анодов алюминиевого электролизера с самообжигающимся анодом [40]. Предложенный способ

позволяет снизить себестоимость кремния и утилизировать часть техногенных отходов алюминиевого производства. Экспериментально установлено, что при частичной замене нефтекокса дробленными отработанными анодами алюминиевой ванны расход электроэнергии сокращается на 2,7 %, а степень извлечения кремния повышается на 7 %.

В норвежском патенте NO20181425A1 [41] предлагается способ производства брикетированного углеродного сырья из углеродсодержащих отходов для использования в качестве восстановителя при производстве ферросилиция и металлургического кремния. Основной состав брикета включает 40–80 % мелкодисперсных природных углеродных восстановителей (нефтяной кокс, каменный уголь или промышленные отходы коксовой пыли), 0,5–25 % источника диоксида кремния и/или оксида железа (кварцевая мука, кремниевая пыль, стальная окалина или железорудный концентрат) и 5–40 % биогенного углеродного материала (древесные опилки, резиновая крошка от отработанных автомобильных шин или древесный уголь). В качестве связующего предлагается использовать цемент в количестве 4–12 % в сочетании с 3–12 % микрокремнезема для обеспечения прочной связи и дополнительного источника кремнезема для реакции. В шихту добавляют 5–15 % воды, далее формируются брикеты размером 30–100 мм, которые выдерживаются при комнатной температуре для «схватывания» цемента. Полученный продукт обладает высокой механической прочностью, удобен для транспортировки и образует мало пыли. Данный способ позволяет максимально использовать низкосортные углеродные и минеральные отходы для получения качественного восстановителя. Испытания в печи мощностью 37 МВт показали снижение расхода электроэнергии на 3 % и значительное уменьшение расхода электродов. Процесс аналогичен производству бетонных блоков и легко масштабируется для промышленного применения. Однако в предлагаемом способе требуется точное смешивание нескольких компонентов в правильных соотношениях, стадия выдержки; необходимо строго контролировать качество сырья для обеспечения требуемой чистоты получаемого MG-Si.

В отличие от способов прямого извлечения кремния из отходов, данные решения по замене (полной или частичной) исходного

сырья ориентированы на утилизацию отходов (пыли электрофильтров алюминиевого производства, микрокремнезема, рисовой шелухи и т. д.) для повторного использования в основной технологической схеме. Такие приемы, как магнитная сепарация для удаления железа из электрофильтровой пыли [24], производство гранул «Р» из пыли SiO_2 [29] или окомкование микрокремнезема с другими отходами [25, 30–32] имеют общие преимущества: невысокие капитальные затраты, простота аппаратного оформления и интеграция в существующие производственные линии и схемы [31, 39]. Однако эффективность этих решений в значительной степени зависит от стабильности свойств отходов (химический и гранулометрический составы, влажность и т. п.) и требует строгого контроля технологических параметров при подготовке шихты (соотношение компонентов, давление прессования, температура) [33, 38, 41].

Заключение

Рассмотрены основные способы переработки кремнийсодержащих техногенных отходов: печной шлак руднотермических печей, рафинировочные шлаки, некондиционный (не отвечающий требованиям потребителей) кремний, отходы литья и механической обработки кремниевых изделий, отходы производства

полупроводникового и электронного кремния, а также отходы резки кремниевых пластин и отходы от абразивных операций, содержащие кремний и его соединения. При переработке данных видов техногенного сырья исследователи используют методы механического разделения, термической и химической обработки, способы извлечения кремния в виде металла или сплавов (ферросилиция, силумина).

Другое направление утилизации кремнийсодержащих отходов – это их использование в качестве рудной сырьевой составляющей шихты (за счет наличия в отходах SiO_2), – таких как микросилика, рисовая шелуха. Также рассмотрены способы возможного использования техногенного углеродсодержащего сырья (биоугля, овсяной шелухи, древесных опилок, отработанного самообжигающегося анода алюминиевого электролизера) в качестве углеродного восстановителя в карботермии кремния.

Показано, что современной тенденцией развития металлургии является комбинирование различных технологий для повышения экономической и экологической эффективности переработки кремнийсодержащего техногенного сырья, что является актуальным вопросом и способствует дальнейшему развитию исследований и разработок в данной области.

Список литературы

1. 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».
2. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 487 с.
3. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004. 237 с.
4. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions // International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium (Orlando, 11–15 March 2012). Orlando, 2012. P. 195–203. DOI: 10.1002/9781118364765.ch24
5. Технологический процесс выплавки технического кремния / Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, А.А. Тютрин и др. // Молодежный вестник ИргТУ. 2024. Т. 14, № 2. С. 364–372. EDN: VLCFRS.
6. Glazev M.S., Bazhin V.Yu. Environmental technologies in the production of metallurgical silicon // Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues – Proceedings of the Russian–German Raw Materials Dialogue. 2019. P. 114–119. DOI: 10.1201/9781003017226-17
7. Пат. CN111153408A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Способ извлечения металлического кремния из кремниевого шлака / Zhao Xintian, Yu Jianming, Chen Dongdong, Ruan Chuanshan, Qiao Ningbo, Wu Yefang, Zhang Yifei; заявитель и патентообладатель Xinjiang Western Hoshine Silicon Industry Co Ltd, и др. № 202010025057.2; заявл. 10.01.2020; опубл. 15.05.2020.

8. Пат. CN104909370B, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Способ выделения элементарного кремния из шлака рафинирования технического кремния / Chu Shaohun, Ni Shanqiang, Chen Peixian, Han Peiwen, Zhang Guohua; заявитель и патентообладатель University of Science and Technology Beijing. № 201510295504.5; заявл. 01.06.2015; опубл. 22.03.2017.

9. Пат. CN107055542B, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/021. Способ переработки кремнийсодержащего шлака / 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 Jukang, He Kaiwei, Yang Guoping, Yang Jundong, Li Qiao, Zhang Li; заявитель и патентообладатель Yunnan Yongchang Silicon Industry Co Ltd. № 201611028456.4; заявл. 18.11.2016; опубл. 16.04.2019.

10. Пат. CN111232988B, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Способ высокоэффективного разделения шлака и кремния в промышленном кремниевом шлаке / Wei Kuixian, Tan Ning, Ma Wenhui, Han Shifeng; заявитель и патентообладатель Kunming University of Science and Technology. № 202010277039.3; заявл. 10.04.2020; опубл. 29.07.2022.

11. Пат. CN106744978A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Технология получения кремниевых слитков с использованием белого остатка / Yang Shi, Zhou Xu; заявитель и патентообладатель Chengdu Silicon Technology Co Ltd. № 201611135877.7; заявл. 09.12.2016; опубл. 31.05.2017.

12. Заявка WO2020221419A1, МПК C01B 33/025, C22B 7/04. Способ извлечения кремния из шлака / Javad Mohsseni, Karl Bernd Friedrich, Lilian Roma Katharina Peters; заявитель Wacker Chemie AG, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen. № PCT/EP2019/060931; заявл. 29.04.2019; опубл. 05.11.2020.

13. Пат. CN108675306A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Способ высокоэффективного извлечения металлического кремния из белого остатка / Bi Hongxing, Wang Shiyu, Wen Jianhua, Lu Guohong, Zhao Xingfan, Ren Chengwei, Zhang Zhongyi, Yang Guiming, Kang Wanfu, Mei Zhineng, Zhang Jinqing, Zhang Li, Xu Jiaxiong; заявитель и патентообладатель Yunnan Yongchang Silicon Industry Co Ltd. № 201810539818.9; заявл. 30.05.2018; опубл. 19.10.2018.

14. Пат. CN113860314A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/037. Способ получения промышленного кремния с использованием кремнийсодержащих твердых отходов / Wu Zhanping, Zhao Yunsong, Wang Yuanpan, Wu Xiaochun, Yang Zuorong; заявитель и патентообладатель Xinjiang Daquan Lvchuan Environmental Protection Technology Co Ltd. № 202111148851.7; заявл. 29.09.2021; опубл. 31.12.2021.

15. Пат. 2785528, Российская Федерация, МПК C22C 21/02, C22B 7/04. Способ выделения кремния из шлака кремниевого производства в виде сплава кремния и алюминия / Н.В. Евсеев, В.Ф. Аносов, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Хоанг; патентообладатель Н.В. Евсеев. № 2022112286; заявл. 06.05.2022; опубл. 08.12.2022.

16. Шлаки кремниевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Хоанг, К.И. Жидков // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 11 (125). DOI: 10.23670/IRJ.2022.125.3. EDN: ZNLKJP.

17. Фомин Б.А., Москвитин В.И., Махов С.В. *Металлургия вторичного алюминия*. М.: ЭКОМЕТ, 2004. 238 с. EDN: QMZMIB.

18. Хоанг Виен Ван. *Переработка рафинировочного шлака кремниевого производства с получением Al–Si сплавов: дис. ... канд. техн. наук: 2.6.2*. Иркутск, 2023. 172 с.

19. Выбор флюсов для пирометаллургической переработки рафинировочного шлака кремниевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Хоанг, А.Н. Баранов // Теория и технология металлургического производства. 2023. № 2 (45). С. 4–12. EDN: ISZLNB.

20. Пат. 2690877, Российская Федерация, МПК C22B 7/04. 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; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет». № 2018134410; заявл. 27.09.2018; опубл. 06.06.2019.

21. 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: тр. XXI Междунар. науч.-практ. конф. (Новокузнецк, 23–24 ноября 2019 г.)*. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2019. Ч. 1. С. 20–32. EDN: JLIENH.

22. Пат. ES2961682T3, Испания, МПК C01B 33/023. Способ производства кремния коммерческого качества / Safarian Jafar, Tranell Gabriella; патентообладатель Norwegian University of Science and Technology NTNU. № 17826484Т; заявл. 18.12.2017; опубл. 13.03.2024.

23. Пат. JP2012020920А, Япония, МПК C01B 33/02. Способ извлечения кремния / Kinoshita Kiyoshi, Kinoshita Takeshi, Kinoshita Satoshi; патентообладатель Kinoshita Manufactory Co Ltd. № 2010162357; заявл. 18.07.2010; опубл. 02.02.2012.

24. А.с. SU1535825А1, СССР, МПК C01B 33/02. Способ получения кремния / Н.В. Евсеев, Н.Ф. Радченко, Л.В. Черняховский, А.И. Бегунов, В.И. Скорняков, В.В. Жабо; заявитель Иркутский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. № 4432661/23–26; заявл. 27.04.1988; опубл. 15.01.1990.

25. Пат. 2151738, Российская Федерация, МПК C01B 33/025. Шихта для производства кремния и способ приготовления формованного материала для производства кремния / Н.В. Евсеев, Н.Ф. Радченко, В.Ф. Аносов, Г.В. Теляков, Ю.П. Ястребов, Н.И. Федоров; патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью фирма «Сплав». № 97121035/12; заявл. 16.12.1997; опубл. 27.06.2000.

26. Термические схемы переработки растительного сырья для получения кремния / З.А. Темердашев, А.М. Васильев, Л.В. Васильева, М.Н. Васильева // *Металлургия XXI века: шаг в будущее: материалы междунар. науч. конф. (г. Красноярск, 21–26 сент. 1998 г.)*. Красноярск: КГАЦМиЗ, 1998. С. 318–319.

27. Использование рисовой шелухи в качестве сырья для получения кремния «солнечного» качества: отчет. М.: Информэлектро, 1988. 28 с.

28. Черняховский Л.В., Немчинова Н.В., Клёц В.Э. Рисовая шелуха как перспективное сырье для производства особо чистого кремния // *Экологические проблемы хранения, переработки и использования вторичного сырья: материалы науч.-техн. семинара (Лозанна (Швейцария), май 1998 г.)*. М., 1998. С. 64–65.

29. Заявка WO2021228370A1, МПК C01B 33/025. Способ получения кремния технической чистоты / Rimböck Karl-Heinz; заявитель Wacker Chemie AG. № PCT/EP2020/063146; заявл. 12.05.2020; опубл. 18.11.2021.

30. Пат. 2528666, Российская Федерация, МПК C01B 33/025. Брикетированная смесь для получения кремния и способ ее приготовления / М.А. Сутягинский, А.А. Сутягинский, Ю.А. Потапов, В.Л. Юша; патентообладатель Закрытое акционерное общество Группа компании «Титан». № 2012148849/05; заявл. 16.11.2012; опубл. 20.09.2014.

31. Пат. 2703084, Российская Федерация, МПК C01B 33/00. Способ получения технического кремния / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, С.С. Бельский; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет». № 2019120208; заявл. 28.06.2019; опубл. 15.10.2019.

32. Леонова М.С. Разработка технологии подготовки шихты из техногенного сырья для производства кремния: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2017. 201 с.

33. Optimizing the charge pelletizing parameters for silicon smelting based on technogenic materials / N.V. Nemchinova, M.S. Leonova, A.A. Tyutrin, S.S. Belskii // *Metallurgist*. 2019. Vol. 63, iss. 1–2. P. 115–122. DOI: 10.1007/s11015-019-00800-3

34. Пат. 2094372, Российская Федерация, МПК C01B 33/025. Способ получения кремния / А.И. Бегунов, Н.В. Евсеев, Н.В. Головных, С.И. Попов, В.Т. Степанов; заявитель и патентообладатель Сибирский научно-исследовательский, конструкторский и проектный институт алюминиевой и электродной промышленности. № 5016948; заявл. 17.12.1991; опубл. 27.10.1997.

35. Исследование кварцевого сырья для производства кварцевого стекла, «солнечного» кремния и кремния марки КрП: отчет. Иркутск: ОАО «Солнечный кремний Сибири», 1997. 63 с.

36. Пат. CN101962557A, Китайская Народная Республика, МПК C10B 53/00, C10L 5/44. Комбинированный процесс получения углеродистого восстановителя из биомассы и производства технического кремния / Wang Hua, Ma Wenhui, Wei Yonggang, Zhu Xing, Li Kongzhai; заявитель и патентообладатель Куньминский университет науки и технологий. № 201010284206.3; заявл. 17.09.2010; опубл. 02.02.2011.

37. Пат. CN101673781A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/12. Способ получения сырья для поликремния солнечных элементов из рисовой шелухи / Shao Zhenya; патентообладатель Shao Zhenya. № 200910035295.5; заявл. 25.09.2009; опубл. 17.03.2010.

38. Пат. CN102442671A, Китайская Народная Республика, МПК C01B 33/025. Способ получения технического кремния с использованием композитного углеродистого восстановителя вместо древесного угля / Ma Wenhui, Ning Zhe, Wei Kuixian и др.; заявитель и патентообладатель Куньминский университет науки и технологий. № 201110306910.9; заявл. 12.10.2011; опубл. 09.05.2012.

39. Глушкевич М.А. Исследование и применение отходов анодов алюминиевых электролизеров в производстве кремния: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2004. 15 с.

40. Исследование металлургических свойств отходов анодов алюминиевых электролизеров / М.А. Глушкевич, Б.И. Зельберг, А.Е. Черных и др. // Электрометаллургия легких металлов: темат. сб. науч. тр. Иркутск: ИрГТУ, 1997. С. 100.

41. Пат. NO20181425A1, Норвегия, МПК C01B 33/025. Углеродсодержащее сырье / Hannesson Thorsteinn, Sigurðsson Jón Viðar; патентообладатель Elkem Materials. № 20181425; заявл. 06.11.2018; опубл. 07.05.2020.

References

1. *Prikaz Ministerstva promyshlennosti i trgovli RF ot 5 maya 2014 g. No. 839 "Ob utverzhdenii Strategii razvitiya chernoy metallurgii Rossii na 2014–2020 gody i na perspektivu do 2030 goda i Strategii razvitiya tsvetnoy metallurgii Rossii na 2014–2020 gody i na perspektivu do 2030 goda"* [Order of the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation dated May 5, 2014 No. 839 "On Approval of the Strategy for the Development of Ferrous Metallurgy in Russia for 2014–2020 and for the Perspective up to 2030 and the Strategy for the Development of Non-Ferrous Metallurgy in Russia for 2014–2020 and for the Perspective up to 2030"]. (In Russ.)

2. Gasik M.I., Gasik M.M. *Elektrotermiya kremniya* [Silicon electrometallurgy]. Dnepropetrovsk: National Metallurgical Academy of Ukraine, 2011. 487 p. (In Russ.)

3. Popov S.I. *Metallurgiya kremniya v trekhfaznykh rudnotermicheskikh pechakh* [Metallurgy of silicon in three-phase ore-thermal furnaces]. Irkutsk: ZAO "Kremniy", 2004. 237 p. (In Russ.)

4. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions. In: *International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium (Orlando, March 11–15, 2012)*. Orlando, 2012. P. 195–203. DOI: 10.1002/9781118364765.ch24

5. Nemchinova N.V., Zobnin N.N., Tyutrin A.A., Ilin A.A., Zhidkov K.I., Lomtikov G.A. [Technological process of technical silicon smelting]. *Young Researchers Journal of ISTU*. 2024;14(2):364–372. (In Russ.) EDN: VLCFRS.

6. Glazev M.S., Bazhin V.Yu. [Environmental technologies in the production of metallurgical silicon]. In: *Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues – Proceedings of the Russian–German Raw Materials Dialogue*. 2019. P. 114–119. DOI: 10.1201/9781003017226-17

7. Zhao Xintian, Yu Jianming, Chen Dongdong, Ruan Chuanshan, Qiao Ningbo, Wu Yefang, Zhang Yifei. *Method for extracting metallic silicon from silicon slag*. Patent CN, no. 111153408A, 2020.

8. Chu Shaojun, Ni Shanqiang, Chen Peixian, Han Peiwen, Zhang Guohua. *Method for sorting monatomic silicon from industrial silicon refining slag*. Patent CN, no. 104909370B, 2017.

9. 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 Jukang, He Kaiwei, Yang Guoping, Yang Jundong, Li Qiao, Zhang Li. *The method for handling siliceous silicon slag*. Patent CN, no. 107055542B, 2019.

10. Wei Kuixian, Tan Ning, Ma Wenhui, Han Shifeng. *Method for efficiently separating slag silicon from industrial silicon slag*. Patent CN, no. 111232988B, 2022.

11. Yang Shi, Zhou Xu. *Technology for producing silicon ingots using white residue*. Patent CN, no. 106744978A, 2017.

12. Mohsseni Javad, Friedrich Karl Bernd, Peters Lilian Roma Katharina. *Method for the removal of silicon from slag*. Appl. WO, no. 2020221419A1, 2020.

13. Bi Hongxing, Wang Shiyu, Wen Jianhua, Lu Guohong, Zhao Xingfan, Ren Chengwei, Zhang Zhongyi, Yang Guiming, Kang Wanfu, Mei Zhineng, Zhang Jinqing, Zhang Li, Xu Jiaxiong. *A method of efficiently recovering silicon metal in white residue*. Patent CN, no. 108675306A, 2018.
14. Wu Zhanping, Zhao Yunsong, Wang Yuanpan, Wu Xiaochun, Yang Zuorong. *Method for producing industrial silicon by using silicon-containing solid waste*. Patent CN, no. 113860314A, 2021.
15. Evseev N.V., Anosov V.F., Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Hoang V.V. *Sposob vydeleniya kremniya iz shlaka kremnievogo proizvodstva v vide splava kremniya i alyuminiya* [Method for separating silicon from silicon production slag in the form of silicon–aluminum alloy]. Patent RF, no. 2785528, 2022. (In Russ.)
16. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Hoang V.V., Zhidkov K.I. Silicon production slags. *International Research Journal*. 2022;11(125). (In Russ.) DOI: 10.23670/IRJ.2022.125.3. EDN: ZNLKJP.
17. Fomin B.A., Moskvitin V.I., Makhov S.V. *Metallurgiya vtorichnogo alyuminiya* [Metallurgy of secondary aluminum]. Moscow: EKOMET, 2004. 238 p. (In Russ.) EDN: QMZMIB.
18. Hoang Van Vien. *Pererabotka rafinirovannogo shlaka kremnievogo proizvodstva s polucheniem Al–Si splavov: dis. kand. tekhn. nauk: 2.6.2* [Processing of refining slag from silicon production with production of Al–Si alloys: Cand. sci. diss.: 2.6.2]. Irkutsk, 2023. 172 p. (In Russ.)
19. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Hoang V.V., Baranov A.N. Flux selection for pyrometallurgical processing of silicon refinery slag. *The Theory and Process Engineering of Metallurgical Production*. 2023;2(45):4–12. (In Russ.) EDN: ISZLNB.
20. Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Khodosov I.E., Prorovskiy A.V., Karlina A.I., Yolkin K.S. *Sposob vydeleniya metallichesкого кремния из шлама технического кремния* [Method of extracting metallic silicon from technical grade slag]. Patent RF, no. 2690877, 2019. (In Russ.)
21. Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Yolkin K.S., Golodova M.A. Ferroalloy production: the state and trends of development in the world and Russia. In: *Metallurgy: Technologies, Innovations, Quality: Proc. of the XXI Int. Sci.-Pract. Conf. (Novokuznetsk, November 23–24, 2019)*. Novokuznetsk: Siberian State Industrial University, 2019. Pt. 1. P. 20–32. (In Russ.) EDN: JLIENH.
22. Safarian Jafar, Tranell Gabriella. *Process for the production of commercial grade silicon*. Patent ES, no. 2961682T3, 2024.
23. Kinoshita Kiyoshi, Kinoshita Takeshi, Kinoshita Satoshi. *Method of recovering silicon*. Patent JP, no. 2012020920A, 2012.
24. Evseev N.V., Radchenko N.F., Chernyakhovskiy L.V., Begunov A.I., Skorniyakov V.I., Zhabo V.V. *Sposob polucheniya kremniya* [Method for producing silicon]. Inventor's Certificate SU, no. 1535825A1, 1990. (In Russ.)
25. Evseev N.V., Radchenko N.F., Anosov V.F., Telyakov G.V., Yastrebov Yu.P., Fedorov N.I. *Shikhta dlya proizvodstva kremniya i sposob prigotovleniya formovannogo materiala dlya proizvodstva kremniya* [Charge for production of silicon and method of preparing molding material for production of silicon]. Patent RF, no. 2151738, 2000. (In Russ.)
26. Temerdashev Z.A., Vasiliev A.M., Vasilieva L.V., Vasilieva M.N. [Thermal schemes for processing plant raw materials to obtain silicon]. In: *Metallurgy of the XXI Century: Step into the Future: Materials of the Int. Sci. Conf. (Krasnoyarsk, September 21–26, 1998)*. Krasnoyarsk: Krasnoyarsk State Academy of Non-Ferrous Metals and Gold, 1998. P. 318–319. (In Russ.)
27. *Ispol'zovanie risovoy shelukhi v kachestve syr'ya dlya polucheniya kremniya "solnechnogo" kachestva: otchet* [Use of rice husk as raw material for producing "solar" quality silicon: Report]. Moscow: Informelektro, 1988. 28 p. (In Russ.)
28. Chernyakhovskiy L.V., Nemchinova N.V., Klets V.E. [Rice husk as a promising raw material for producing ultra-pure silicon]. In: *Environmental problems of storage, processing and use of secondary raw materials: Proceedings of the Sci.-Tech. Seminar* (Lausanne (Switzerland), May 1998). Moscow, 1998. P. 64–65. (In Russ.)
29. Rimböck Karl-Heinz. *Method for producing technical silicon*. Appl. WO, no. 2021228370A1, 2021.
30. Sutyaginskiy M.A., Sutyaginskiy A.A., Potapov Yu.A., Yusha V.L. *Briketirovannaya smes' dlya polucheniya kremniya i sposob ee prigotovleniya* [Briquetted mixture for producing silicon and method for preparation thereof]. Patent RF, no. 2528666, 2014. (In Russ.)
31. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Bel'skiy S.S. *Sposob polucheniya tekhnicheskogo kremniya* [Method for producing technical silicon]. Patent RF, no. 2703084, 2019. (In Russ.)

32. Leonova M.S. *Razrabotka tekhnologii podgotovki shikhty iz tekhnogenogo syr'ya dlya proizvodstva kremniya: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Development of technology for preparing charge from technogenic raw materials for silicon production: Cand. sci. diss.: 05.16.02]. Irkutsk, 2017. 201 p. (In Russ.)
33. Nemchinova N.V., Leonova M.S., Tyutrin A.A., Belskii S.S. Optimizing the charge pelletizing parameters for silicon smelting based on technogenic materials. *Metallurgist*. 2019;63(1–2):115–122. DOI: 10.1007/s11015-019-00800-3
34. Begunov A.I., Evseev N.V., Golovnykh N.V., Popov S.I., Stepanov V.T. *Sposob polucheniya kremniya* [Method for producing silicon]. Patent RF, no. 2094372, 1997. (In Russ.)
35. *Issledovanie kvartsevogo syr'ya dlya proizvodstva kvartsevogo stekla, "solnechnogo" kremniya i kremniya marki KrP: otchet* [Investigation of quartz raw materials for production of quartz glass, "solar" silicon and silicon grade KrP: Report]. Irkutsk: OAO "Solnechnyy kremniy Sibiri", 1997. 63 p. (In Russ.)
36. Wang Hua, Ma Wenhui, Wei Yonggang, Zhu Xing, Li Kongzhai. *Combined process for preparing biomass carbon reductant and producing industrial silicon*. Patent CN, no. 101962557A, 2011.
37. Shao Zhenya. *Method for preparing solar cell polysilicon raw material from rice hulls*. Patent CN, no. 101673781A, 2010.
38. Ma Wenhui, Ning Zhe, Wei Kuixian. *Method for producing industrial silicon by using composite carbonaceous reducing agent instead of charcoal*. Patent CN, no. 102442671A, 2012.
39. Glushkevich M.A. *Issledovanie i primeneniye otkhodov anodov alyuminievykh elektrolizerov v proizvodstve kremniya: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Research and application of aluminum electrolyzer anode wastes in silicon production: Cand. sci. abstract]. Irkutsk, 2004. 15 p. (In Russ.)
40. Glushkevich M.A., Zel'berg B.I., Chernykh A.E., Yolkin K.S., Zolotaiko A.V. [Investigation of metallurgical properties of aluminum electrolyzer anode wastes]. In: *Electrometallurgy of Light Metals: Thematic Collection of Scientific Papers*. Irkutsk: Irkutsk State Technical University, 1997. P. 100. (In Russ.)
41. Hannesson Thorsteinn, Sigurðsson Jón Viðar. *Carbon-based raw material*. Patent NO, no. 20181425A1, 2020.

Информация об авторах

Немчинова Нина Владимировна, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; ninavn@yandex.ru.

Ву Вьет Нгок Тунг, аспирант группы aMET-25, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; vungoctung2017@gmail.com.

Тютрин Андрей Александрович, канд. техн. наук, доц., доц. кафедры металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; an.tu@inbox.ru.

Баранов Анатолий Никитич, д-р техн. наук, проф., проф. кафедры металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; a_baranov@mail.ru.

Information about the authors

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

Tung V.N. Vu, Postgraduate Student of group aMet-25, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; vungoctung2017@gmail.com.

Andrey A. Tyutrin, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof., Ass. Prof. of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; an.tu@inbox.ru.

Anatoly N. Baranov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Prof. of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; a_baranov@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 11.03.2026

The article was submitted 11.03.2026