



Исследование распределения бора между кремнием и шлаками систем CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в восстановительных условиях

А.А. Ильин¹, И.А. Пикалова², Н.Н. Зобнин³✉

¹⁻³Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Республика Казахстан

Резюме. Цель – изучение распределения бора между кремнием и шлаком систем CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в восстановительных условиях для определения принципиальной возможности и условий применения борсодержащих материалов для устранения ошлакования плавильной зоны при выплавке технического кремния в рудотермических печах. В качестве объекта исследования применялись модельные шлаки, полученные сплавлением оксидов марки ХЧ, а также сплавы на основе кремния с примесью бора. Кремний использовался качества 5N производства ТОО «Kazakhstan Solar Silicon». Сплавы с бором изготавливались самостоятельно сплавлением кремния с бором. Эксперименты проводились путем выдержки в графитовых тиглях шлака и сплавов в жидком состоянии при температуре 1600 °С в слабо восстановительных условиях. Содержание бора в образцах шлака и кремния анализировалось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В результате исследований установлено, что коэффициент распределения бора в вышеуказанных системах составляет от 2 до 2,5 во всей области расплавов этих систем при 1600 °С. Показано, что коэффициент распределения бора уменьшается с увеличением содержания Al_2O_3 в трехкомпонентной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, что согласуется с аналогичными данными, полученными другими авторами. Показано, что при использовании в экспериментах графитовых тиглей создаются восстановительные условия, приближенные к условиям рабочей подины рудотермической печи. Соответственно, это обеспечило получение более адекватных данных при прогнозировании равновесного содержания бора в кремнии (в сравнении с экспериментами, проводимыми в глиноземных тиглях другими авторами). Также установлено, что коэффициент распределения бора не зависит от содержания оксида магния в двойной (MgO-SiO_2) и трехкомпонентной (CaO-MgO-SiO_2) системах. Таким образом, полученные в исследованиях результаты позволяют исключить ограничения по содержанию бора в борсодержащих флюсах при выплавке технического кремния.

Ключевые слова: кремний технический, бор, шлаки, коэффициент распределения бора, восстановительный процесс

Для цитирования: Ильин А.А., Пикалова И.А., Зобнин Н.Н. Исследование распределения бора между кремнием и шлаками систем CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в восстановительных условиях // iPolytech Journal. 2024. Т. 28. № 2. С. 371–385. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-2-371-385>. EDN: ZQSVVT.

METALLURGY

Original article

Study of boron distribution between silicon and slags of CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems under reducing conditions

Alexander A. Ilin¹, Irina A. Pikalova², Nikolay N. Zobnin³✉

¹⁻³Karaganda Industrial University, Temirtau, Republic of Kazakhstan

Abstract. We study the distribution of boron between silicon and slag of the CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems under reducing conditions with the purpose of determining the feasibility of using boron-containing materials to eliminate slagging in the melting zone during industrial silicon smelting in ore smelting furnaces. To that end, we used model slags obtained by melting chemically pure oxides, as well as silicon-based alloys with an admixture of boron. High-purity 5N silicon produced by Kazakhstan Solar Silicon LLP was used. Boron alloys were

manufactured independently by melting silicon with boron. The experiments included holding liquid slag and alloys in graphite crucibles at a temperature of 1600 °C under poorly reducing conditions. The boron content in slag and silicon samples was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry. The boron distribution coefficient in the above systems was established to range from 2 to 2.5 for the entire melt area of these systems at 1600 °C. The boron distribution coefficient was demonstrated to decrease under an increase in the content of Al_2O_3 in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ triplet system, which agrees with the data obtained by other authors. The use of graphite crucibles in experiments creates reducing conditions, similar to those in the hearth of an ore smelting furnace. Therefore, this approach provides more adequate data in predicting the equilibrium boron content in silicon in comparison with the experiments conducted using alumina crucibles by other authors. It was also found that the boron distribution coefficient does not depend on the magnesium oxide content in double (MgO-SiO_2) and triplet (CaO-MgO-SiO_2) systems. In conclusion, our results lift restrictions on the content of boron in boron-containing fluxes during industrial silicon smelting.

Keywords: technical silicon, boron, slags, boron distribution coefficient, reduction process

For citation: Ilin A.A., Pikalova I.A., Zobnin N.N. Study of boron distribution between silicon and slags of CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems under reducing conditions. *iPolytech Journal*. 2024;28(2):371-385. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-2-371-385>. EDN: ZQSVVT.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия цветных металлов и сплавов на их основе очень важна для мировой экономики. Отдельно в этой отрасли стоит технический кремний, более известный в англоязычной литературе как кремний металл (от англ. Silicon Metal). Формально он является не металлом, а переходным элементом, но при этом широко используется для получения широкого спектра сплавов с алюминием. Также большое значение кремний имеет в химической промышленности для производства силиконов; применяется в электронной промышленности и солнечной энергетике (при производстве солнечных панелей, кремниевых чипов, полупроводников). Произведенные на основе кремния материалы находят широкое применение и в других отраслях промышленности: строительстве, компьютерной технике, производстве кремнийорганических соединений и оптоволоконных изделий, в черной металлургии и др. [1–7].

В промышленности технический (термин согласно ГОСТ 2169-69⁴) кремний производят карботермическим способом при плавке шихты, включающей кварц, древесный уголь, щепу, длиннопламенный низкотемпературный уголь, нефтекокс и другие углеродистые восстановители. Плавка производится в рудотермических печах с погруженными в шихту электродами. Температура около подины печи в подэлектродной области достигает 2000–2200 °C [1, 2].

При производстве технического кремния возникают нарушения, связанные с

накоплением шлака в плавильной ванне [8]. Содержание оксида кремния в шлаке при этом достигает 50–70%. В нормальном режиме работы шлаки формируются из примесей, содержащихся в кварцевом сырье и золе углеродистых восстановителей. Однако при нарушении работы печи (неправильная работа на колошнике, недостаток восстановителя, некорректный электрический режим плавки и т.д.) возможно ошлакование частично расплавленной неоднородной магматической массой, включающей оплавленный кварц, частички непрореагировавшего восстановителя и т.д.

Пример такой массы, накапливающейся в плавильной ванне, представлен на рис. 1. Аналогичная проблема возникает не только при выплавке технического кремния, но и при выплавке ферросилиция, феррохрома и других сплавов. Имеются работы, в которых для быстрого шлакоудаления и восстановления нормальной работы печи используют одновременную подачу флюсов, содержащих оксид бора⁵ [9–12].

Флюс обеспечивает разжижение шлака и быстрый его выпуск из печи. Для обеспечения возможности такой технологической операции при выплавке технического кремния важно изучать свойства шлаков, характерных для производства технического кремния в нормальном режиме работы и при отклонении от нормы. В том числе с добавкой флюсующих компонентов, которые помогают решать поставленные задачи.

⁴ГОСТ 2169-69. Кремний технический. Технические условия. Введ. 01.07.1970 (с изм.). М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001.

⁵Ефимец А.М. Разработка и промышленное освоение электротермического способа производства ферросилиция с использованием боратовых руд: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Караганда, 2003. 116 с. 372



Рис. 1. Магматическая масса, приводящая к ошлакованию плавильной ванны при выплавке технического кремния в рудотермических печах [8]

Fig. 1. Magmatic mass causing smelting cell slagging when smelting technical silicon in ore-thermal furnaces [8]

Имеется много работ в этом направлении [13–15]. Не менее важно рассматривать процессы шлакообразования в плане возможности дальнейшей утилизации отвалных шлаков. Эти вопросы рассматриваются также в специализированных литературных источниках [16, 17].

Для разжижения шлака в качестве борсодержащего флюса часто используется колеманитовая руда [10]. Колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – это боратный минерал, обнаруженный в эвапоритовых отложениях щелочной озерной среды. Колеманит – вторичный минерал, который образуется при изменении буры и улексита. Однако борсо-

держащие флюсы способствуют загрязнению готовой продукции бором, который является вредной примесью для кремния ввиду ограничения его применения в некоторых областях (в частности в солнечной энергетике). Поэтому расход флюса, с одной стороны, должен быть минимальным и достаточным для удаления шлака из печи, с другой – восстановление бора из примесных оксидов должно быть максимально блокировано, чтобы получить кремний с наименьшим содержанием данного примесного элемента.

Поскольку шлак на выпуске из печи в случаях нарушения нормальной работы печи образуется в больших количествах и выходит из печи в первую очередь, то имеется техническая возможность произвести его отсечку. Выпущенный из печи отдельно технический кремний можно рафинировать далее наведенным шлаком другого состава в окислительных условиях воздушной (воздушно-кислородной) продувки в рафинировочном ковше. В этой связи актуальным является раздельное изучение распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных (при восстановительной плавке) и окислительных (при продувке расплава воздухом в рафинировочном ковше) условиях.

Если обобщить все данные из вышеприведенных источников, то рационально иссле-

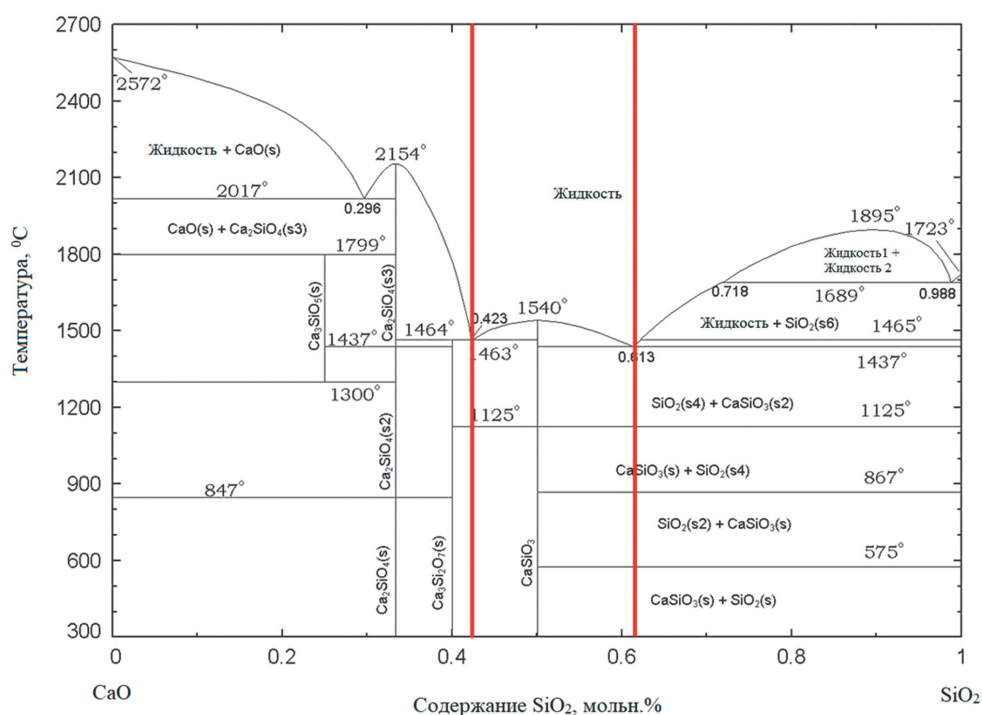


Рис. 2. Фазовая диаграмма оксид кальция – оксид кремния (CaO-SiO₂) [18]

Fig. 2. Phase diagram of calcium oxide – silicon oxide (CaO-SiO₂) [18]

довать распределение бора в шлаках пространственных систем CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. На рис. 2 показана фазовая диаграмма наиболее важной для нашего случая системы CaO-SiO_2 . Эта система важна, т.к. наиболее традиционным флюсом, применяемым для устранения ошлакования плавильной ванны при выплавке технического кремния, является оксид кальция. На рис. 2 выделена красными вертикальными линиями область наиболее низкотемпературных эвтектик данной шлаковой системы, в которых проводились наши исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были приготовлены модельные шлаки из оксидов с чистотой не менее 99%. Каждый шлак имел вес около 300 г и изготавливался путем плавления смеси оксидов в графитовом тигле индукционным нагревом под атмосферой аргона в печи марки IT-KTV-80/115/1650 компании Linn High Therm (Германия). Переплав шлака осуществлялся два раза, чтобы обеспечить однородный состав. Расплавы были закалены в водоохлаждаемой медной изложнице. Шлаки измельчались в порошок в дисковой мельнице с мяющими элементами из карбида вольфрама после первого плавления и дробились до 0,25 мм после второго плавления. Приблизительно 100–140 мг бора на 1 кг шлака добавляли в виде чистого B_2O_3 (99,98%) после первого плавления. Химический состав всех основных шлаков определялся методом рентгенофлуоресценции (XRF) на спектрометре последовательного рентгенофлуоресцентного анализа марки ARL PERFORM'X 1500W компании Thermo Scientific (США) и составлял как минимум 99,8% от общего содержания CaO , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 . Содержание около 0,1% Fe_2O_3 также измерялось, в то время как общее содержание других примесей было 0,1% или меньше. Промежуточные составы шлака были получены путем смешивания основных шлаков. Четыре партии модельного сплава кремния с бором, при содержании бора от 90 до 120 мг/кг, были получены добавлением бора чистотой 99,6% к чистому кремнию (99,2%). Сплавы бора и кремния плавилась один раз индукционным нагревом в графитовом тигле под атмосферой аргона и закалялись так

же, как и шлаки. Затем легированный бором кремний дробился в дисковой мельнице с мяющими элементами из карбида вольфрама до фракции размером от 0,125 до 2,0 мм.

Для моделирования восстановительных условий исследование процесса распределения бора между кремнием и шлаком проводилось в графитовых тиглях (внешний диаметр 40 мм, высота 54 мм и толщина стенок 4 мм). Тигель наполнялся 15 г модельного сплава кремния с бором и 15 г модельного шлака. Таким образом моделировали условия обильного шлакования плавильной ванны. Проведение процесса в графитовом тигле моделировало слабо восстановительную атмосферу подины печи: там, где нет твердого углерода-восстановителя, приходящего в печь с шихтой, присутствует газовая полость под электродом, а восстановительный потенциал обусловлен только наличием в прилегающем пространстве угольного электрода, который является источником небольшого количества твердого углерода. Затем тигель вставляли в графитовую трубчатую печь сопротивления марки 1200с, компании Ningbo VET Energy Technology Co., Ltd (фирмы Miami Advanced Material Technology Co., Китай) и нагревали от комнатной температуры до 1873 К (1600 °С) примерно за 15 мин под атмосферой аргона с чистотой 99,99%. Печь вакуумировали до остаточного давления менее 300 Па и трижды промывали газообразным аргоном перед началом нагрева. Поток аргона поддерживали примерно на уровне 5 л/ч в течение всего эксперимента. Печь выключали после достижения целевого времени выдержки и охлаждали до температуры плавления кремния в течение двух минут.

Еще через две минуты температура была на 150 °С ниже точки плавления кремния. Точное управление температурой достигалось с использованием двух термопар. Первая термопара размещалась прямо под тиглем и была подключена к регистратору температуры. Вторая термопара размещалась над тиглем и была подключена к терморегулятору. Калибровка регистратора температуры проверялась по сравнению с откалиброванным регистратором температуры, и значительных отклонений не обнаружено (менее 0,3 К (0,4 °С)). Использовались термопары типа В ($\text{Pt-6\%Rh/Pt-30\%Rh}$), кото-

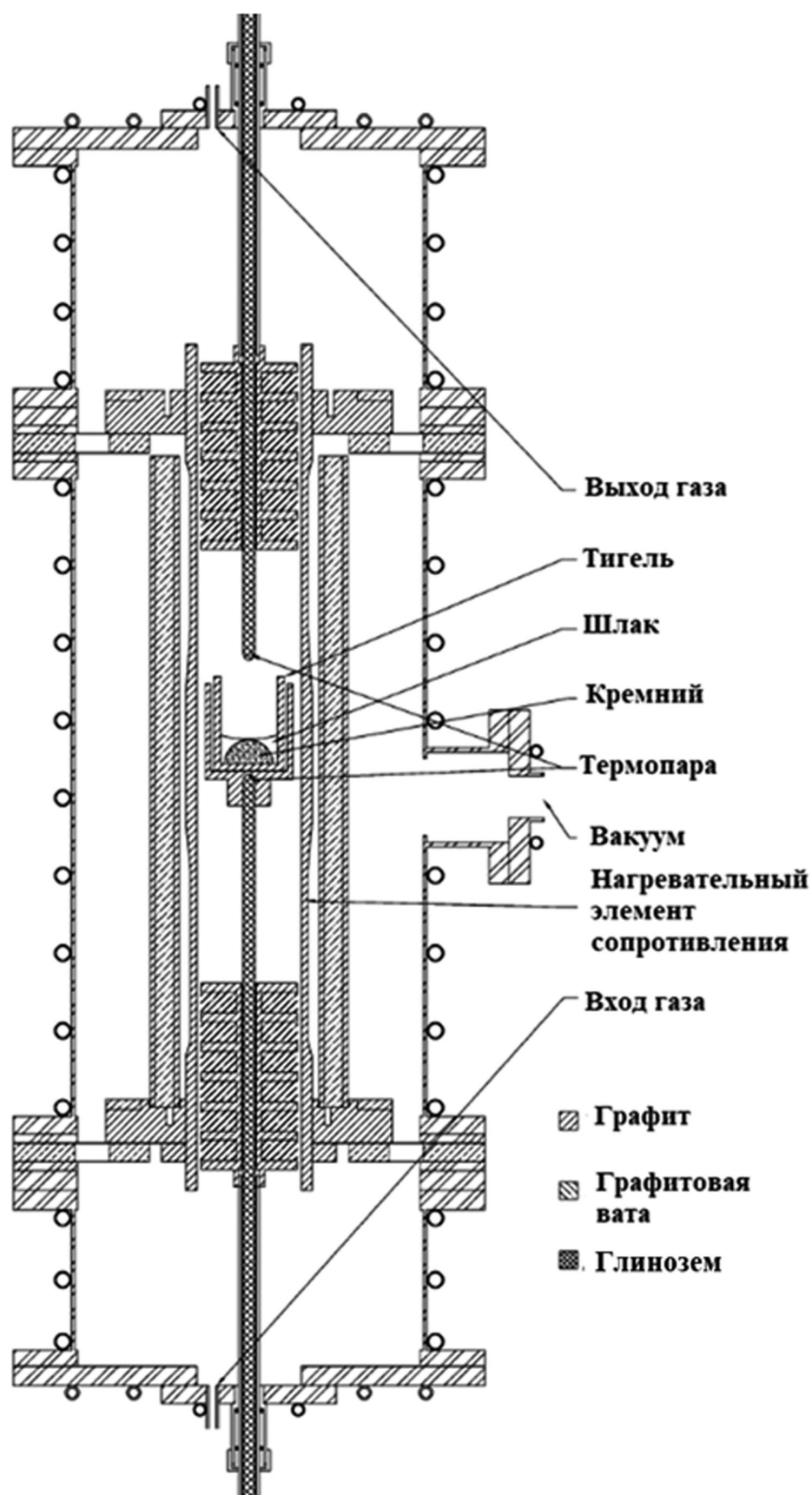


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях

Fig. 3. Diagram of an experimental installation to study boron distribution between silicon and slag under reducing conditions

рые калибровались по откалиброванной термопаре, и было замечено отклонение в 0,4 К (0,4 °С). Детальный чертеж печи показан на рис. 3 (установлена в лаборатории Карагандинского индустриального университета, г. Темиртау, Республика Казахстан).

Содержание бора в образцах шлака и кремния анализировалось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Для этих анализов использовался прибор марки Element 2 от компании Thermo Scientific (США). Графитовый тигель сначала полностью удаляли шлифовкой. Затем, шлак и кремний вручную разделяли между собой. Любой оставшийся на кремнии шлак и на шлаке кремний удаляли шлифовкой, после чего и шлак, и кремний очищали. Из тигля старались извлечь как можно больше шлака и кремния. После чистки использовались герметичные пластиковые пакеты и нитриловые перчатки, чтобы избежать загрязнения поверхности. Весь шлак и кремний, извлеченные из тигля, дробили отдельно в дисковой мельнице с мелящими элементами из карбида вольфрама, чтобы получить однородный порошок. Кремний дробили трижды для очистки мельничной камеры перед дроблением образцов кремния. Образцы шлака дробили после образцов кремния, и мельничную камеру чистили ацетоном между каждым дроблением как образцов кремния, так и образцов шлака.

Результаты эксперимента обрабатывались с помощью разработанной авторами (совместно с учеными из ИРНИТУ, Россия) компьютерной программы «Программа для расчета распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях».

Все продукты плавки взвешивались, на основании чего производили расчет коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком L_B , а также степень восстановления оксида кремния из шлака (R_{SiO_2}). Коэффициент распределения бора (L_B) рассчитывали по формуле (1):

$$L_B = \frac{w_{(B)}}{w_{[B]}}, \quad (1)$$

где $w_{(B)}$ – содержание бора в шлаке, масс. %; $w_{[B]}$ – содержание бора в кремнии, масс. %.

Степень восстановления оксида кремния из шлака рассчитывали по формуле 2:

$$R_{SiO_2} = \frac{O_{\text{газ } SiO_2} \cdot 100\%}{O_{\text{шлак исх. } SiO_2}}, \quad (2)$$

где $O_{\text{газ } SiO_2}$ – количество кислорода, газифицированного из оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке, за время выдержки, г; $O_{\text{шлак исх. } SiO_2}$ – количество кислорода в составе оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке в исходном состоянии.

Газифицированный кислород при восстановлении оксида кремния складывается из двух компонентов. Кислород, газифицированный при реакции восстановления оксида кремния до элементарного состояния ($O_{\text{газ}}1$), и кислород, газифицированный при реакции восстановления оксида кремния до монооксида кремния ($O_{\text{газ}}2$). Первый компонент рассчитывается по формуле (3):

$$(O_{\text{газ}})1 = \frac{(G_{Si \text{ нач}} - G_{Si \text{ кон}}) \cdot 32}{28}, \quad (3)$$

где $G_{Si \text{ нач}}$, $G_{Si \text{ кон}}$ – масса кремния в начале и в конце выдержки, г; 32, 28 – вес кислорода и кремния в составе молекулярного веса оксида кремния, г/моль.

Второй компонент рассчитывается по формуле (4):

$$(O_{\text{газ}})2 = \frac{Si^{SiO} \cdot 16}{28}, \quad (4)$$

где Si^{SiO} – количество кремния в составе монооксида кремния, образовавшегося в результате восстановления оксида кремния из модельного шлака в ходе выдержки, г; 16, 28 – вес кислорода и кремния в составе молекулярного веса монооксида кремния, г/моль. В свою очередь Si^{SiO} рассчитывается по формуле (5):

$$Si^{SiO} = \sum Si^{\text{восст}} - (G_{\text{нач}}^{Si} - G_{\text{кон}}^{Si}), \quad (5)$$

где $\sum Si^{\text{восст}}$ – суммарное количество кремния, восстановленного в ходе выдержки до элементарного состояния и монооксида из модельного шлака, г.

Здесь для расчета $\sum Si^{\text{восст}}$ используем формулу (6):

$$\sum Si^{\text{восст}} = \frac{\Delta SiO_2 \cdot 28}{60}, \quad (6)$$

где ΔSiO_2 – изменение веса оксида кремния в модельном шлаке в процессе выдержки,

г; 60, 28 – молекулярный вес оксида кремния и кремния в составе оксида кремния, г/моль.

Расчет изменения веса оксида кремния в модельном шлаке в процессе выдержки ведем по формуле (7):

$$\Delta SiO_2 = \frac{SiO_2^{нач.} \cdot G_{шл.}^{нач.} - SiO_2^{кон.} \cdot G_{шл.}^{кон.}}{100}, \quad (7)$$

где $SiO_2^{нач.}$, $SiO_2^{кон.}$ – начальное и конечное содержание оксида кремния в модельном шлаке, масс. %; $G_{шл.}^{нач.}$, $G_{шл.}^{кон.}$ – начальный и конечный вес модельного шлака, масс. %.

Количество кислорода в составе оксида кремния, содержащегося в модельном шлаке в исходном состоянии, рассчитываем по формуле (8):

$$O_{шлак\ изх.\ SiO_2} = \frac{SiO_2^{нач.} \cdot G_{шл.}^{нач.} \cdot 32}{60 \cdot 100}. \quad (8)$$

Для всех экспериментов рассчитывалась балансовая разница между приходом бора с исходными материалами (кремний и модельный шлак до выдержки) и расходом бора с продуктами выдержки. Во всех случаях невязка баланса по бору составляла не

более $\pm 5\%$. Из этого можно заключить, что эксперименты проведены с достаточной степенью чистоты и достоверности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного исследования представлены в табл. 1–3.

На основании данных, полученных в первой серии экспериментов, установлена зависимость коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком от времени выдержки, а также кривая реакции восстановления кремния из шлака в процессе распределения бора между кремнием металлом и шлаком системы CaO-SiO₂, представленных на рис. 4–5.

Как видно из результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 4–5, при слабо развивающемся процессе восстановления кремния из шлака в кремний и в газовую фазу с интенсивностью около 1,5% газифицируемого кислорода в час, происходит переход бора из кремния в относительно чистый по содержанию бора шлак. Равновесное состояние достигается при коэффициенте распределения бора около 2,7 в течение 6 ч.

Таблица 1. Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаками систем CaO-SiO₂ и сопутствующего восстановления кремния из оксида кремния

Table 1. Results of studying boron distribution between silicon and CaO-SiO₂ system slags and silicon concomitant reduction from silicon oxide

Время выдержки, ч	Содержание в модельном шлаке, %		Содержание в шлаке после выдержки, %		Содержание бора, мг/кг		Коэффициент распределения бора L_b
	SiO ₂	CaO	SiO ₂	CaO	в шлаке	в Si	
0	62,7	37,3	62,7	37,3	2,8	120,8	0,023
0,6	63,5	36,5	59,7	40,3	22,8	101,5	0,225
3	62	38	56,1	43,9	79,8	43,7	1,826
6	60,1	39,9	52,9	47,1	96,8	37,1	2,609
9	57,2	42,8	45,8	54,2	101,8	36,4	2,797
6	62,8	37,2	56,7	43,3	98,9	36,7	2,695
Масса, г		Балансовая разница веса бора		Основность шлака		$R\ SiO_2$, %	Восстановлено SiO ₂ , г
кремния	шлака	мг	%	до выдержки	после выдержки		
15	15	0	0,00	0,59	0,59	0,00	0
15,1	14,9	0,01837	0,99	0,57	0,68	4,49	0,6297
15,4	14,4	-0,0319	-1,72	0,61	0,78	11,05	1,2216
15,3	14	0,06883	3,71	0,66	0,89	11,97	1,6090
15,2	12,9	0,0125	0,67	0,75	1,18	16,48	2,6718
15,3	13,8	0,07233	3,90	0,59	0,76	11,90	1,5954

Таблица 2. Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаками систем MgO-SiO_2 и сопутствующего восстановления оксида кремния

Table 2. Results of studying boron distribution between silicon and MgO-SiO_2 system slags and silicon concomitant reduction from silicon oxide

Время выдержки, ч	Содержание в модельном шлаке, %		Содержание в шлаке после выдержки, %		Содержание бора, мг/кг		Коэффициент распределения бора L_b
	SiO_2	CaO	SiO_2	CaO	в шлаке	в Si	
0	66,8	33,2	62,7	37,3	70,2	100,5	0,699
1	65,1	34,9	59,7	40,3	73,1	93,2	0,784
2	64,2	35,8	56,1	43,9	78,3	91,8	0,853
3	64,1	35,9	52,9	47,1	82,2	89,2	0,922
6	61,9	38,1	45,8	54,2	121,3	65,1	1,863
9	60,9	39,1	56,7	43,3	130,1	50,7	2,566
6	60,5	39,5	56,5	43,5	111,8	62,8	1,780
6	61,1	38,9	58,8	41,2	121,7	55,8	2,181
12	62,7	37,3	59,2	40,8	152,1	55,7	2,731

Масса, г		Балансовая разница веса бора		Основность шлака		$R \text{ SiO}_2$, %	Восстановлено SiO_2 , г
кремния	шлака	мг	%	до выдержки	после выдержки		
15	15	0	0,00	0,50	0,59	3,07	0,615
15,1	14,9	-0,064	-2,50	0,54	0,68	5,41	0,8697
15,4	14,4	-0,0193	-0,75	0,56	0,78	12,02	1,5516
15,3	14,1	-0,0367	-1,43	0,56	0,89	13,97	2,1561
15,2	14,2	0,15148	5,92	0,62	1,18	16,02	2,7814
15,3	11,3	-0,3147	-12,29	0,64	0,76	16,82	2,7279
15,2	12,1	-0,2532	-9,89	0,65	0,77	13,31	2,2385
15,1	11,9	-0,2697	-10,53	0,64	0,70	11,89	2,1678
15,4	9,2	-0,3034	-11,85	0,59	0,69	24,03	3,9586

При этом фактор основности шлака меняется в течение выдержки в силу уменьшения содержания оксида кремния по причине восстановления кремния до элементарного состояния и в большей мере до монооксида кремния.

Поэтому очень сложно оценивать влияние фактора основности на распределение бора, т.к. основность меняется во времени неконтролируемым образом и невозможно удерживать под контролем данный процесс. В этой связи мы можем говорить только о диапазоне основности, в котором происходит распределение бора между кремнием и шлаком. Важно понимать, что в плавильной

ванне печи время контактирования кремния и шлака ограничено временем накопления продуктов плавки между выпусками из печи. В нормальном режиме это составляет 1,0–1,5 ч. На основании данных, полученных во второй серии экспериментов, установлена зависимость коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком от времени выдержки, а также получена кривая зависимости восстановления кремния из шлака в процессе распределения бора между техническим кремнием и шлаком системы MgO-SiO_2 , представленных на рис. 6–7.

При сопоставлении результатов первой и второй серии экспериментов можно сделать

Таблица 3. Результаты исследования распределения бора между кремнием и шлаками тройной системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ и сопутствующего восстановления кремния из оксида кремния

Table 3. Results of studying boron distribution between silicon and the triple CaO-Al₂O₃-SiO₂ system slags and silicon concomitant reduction from silicon oxide

Содержание в модельном шлаке, масс. %			Содержание в шлаке после выдержки, масс. %			Содержание бора, мг/кг		Коэффициент распределения бора L_b
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	в шлаке	в Si	
38,7	49,6	11,7	35	50,5	14,5	70,2	31,2	2,250
24,9	51,7	23,4	22	52,3	25,7	58,8	42,9	1,371
9,3	50,4	40,3	8,2	52,7	39,1	49,9	53	0,942
56,4	36,1	7,5	48,1	39,7	12,2	70,8	31,1	2,277
37,4	35,5	27,1	27	39,1	33,9	53,8	45,7	1,177

Масса, г		Балансовая разница веса бора		Основность шлака		R SiO ₂ , %	Восстановлено SiO ₂ , г
кремния	шлака	мг	%	до выдержки	после выдержки		
15,1	15	0	0,00	0,98	1,02	4,78	0,555
15,1	14,9	-0,00021	-0,01	1,07	1,10	3,94	0,457
15,1	14,4	-0,00526	-0,35	1,02	1,11	1,84	0,2142
15,8	14,5	-0,00614	-0,40	0,56	0,66	25,23	1,4291
15,9	14,8	-0,00125	-0,08	0,55	0,64	28,67	1,614

вывод, что нет принципиальных отличий в закономерностях процессов восстановления кремния и распределения бора между кремнием и шлаковыми системами CaO-SiO₂, MgO-SiO₂ за исключением того, что в системе MgO-SiO₂ достижение равновесия не выра-

жено так явно. Равновесие в случае с системой MgO-SiO₂ достигается при времени выдержки более 12 ч. Был проведен единичный эксперимент по изучению распределения бора между кремнием и шлаком в тройной системе CaO-MgO-SiO₂. Результат этого

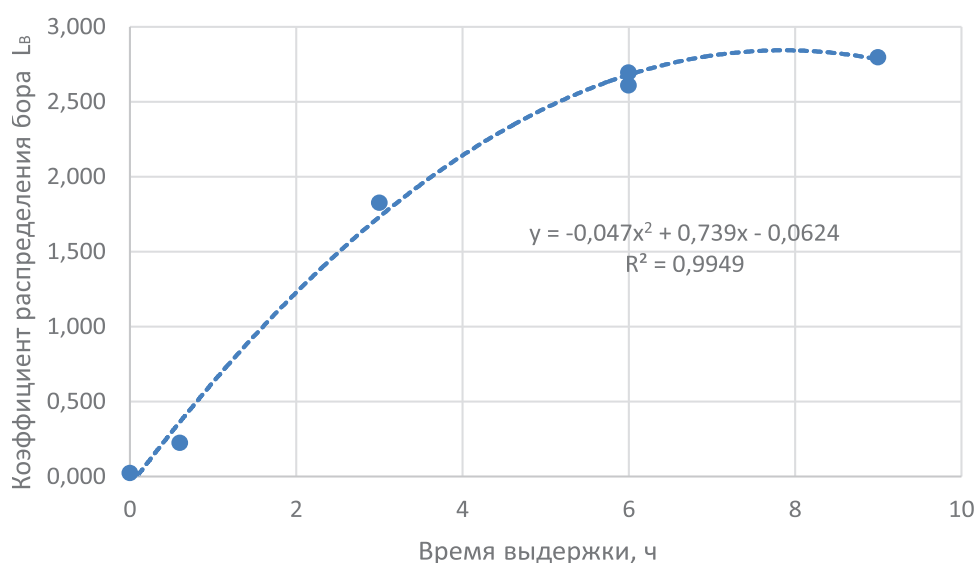


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком системы CaO-SiO₂ в восстановительных условиях от времени выдержки

Fig. 4. Dependence of the boron distribution coefficient between silicon and CaO-SiO₂ system slags under reducing conditions on exposure time

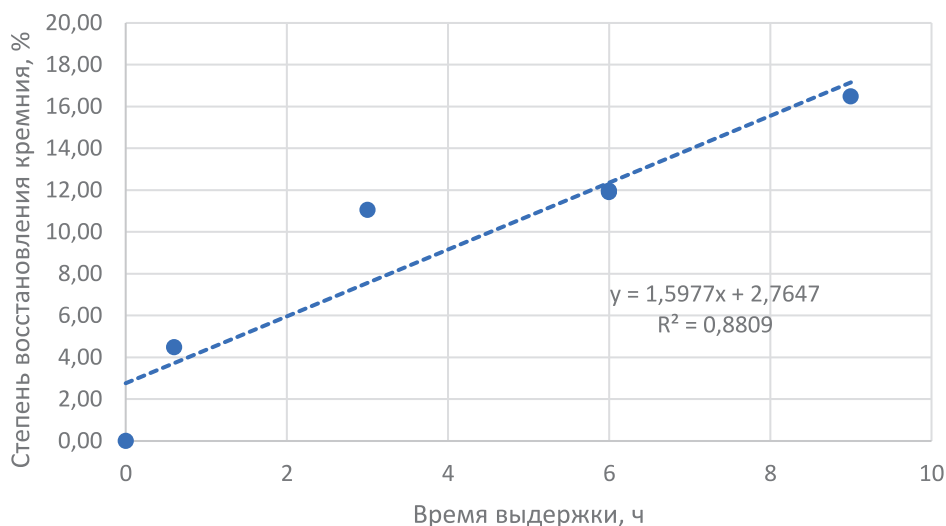


Рис. 5. Зависимость степени восстановления кремния из шлака системы CaO-SiO_2 от времени выдержки
Fig. 5. Dependence of the degree of silicon reduction from CaO-SiO_2 system slag on exposure time

опыта полностью укладывается в тенденции, выявленные для двойных систем. В этой связи было решено ограничиться при изучении вопроса в тройной системе результатами данного единичного опыта.

На завершающем этапе исследований было изучено распределение бора между кремнием и шлаком трехкомпонентной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. На этот раз мы не стали изучать влияние времени выдержки на показатели процесса, приняв за основу то, что равновесие между кремнием и шлаком достигается примерно за 6–9 ч. В этой связи было принято во всех экспериментах время

выдержки 8 ч. Изменяли содержание оксида алюминия в шлаке, т.к. этот оксид является амфотерным и, по нашему мнению, мог повлиять как на распределение бора, так и на восстановление кремния из шлака. На основании полученных данных установлены закономерности, представленные на рис. 8–9. Как видно из полученных зависимостей, имеется хорошая корреляция между содержанием оксида алюминия в шлаке системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и коэффициентом распределения бора между кремнием и шлаком. Также следует отметить, что оксид алюминия негативно влияет на удаление бора из кремния в шлак.

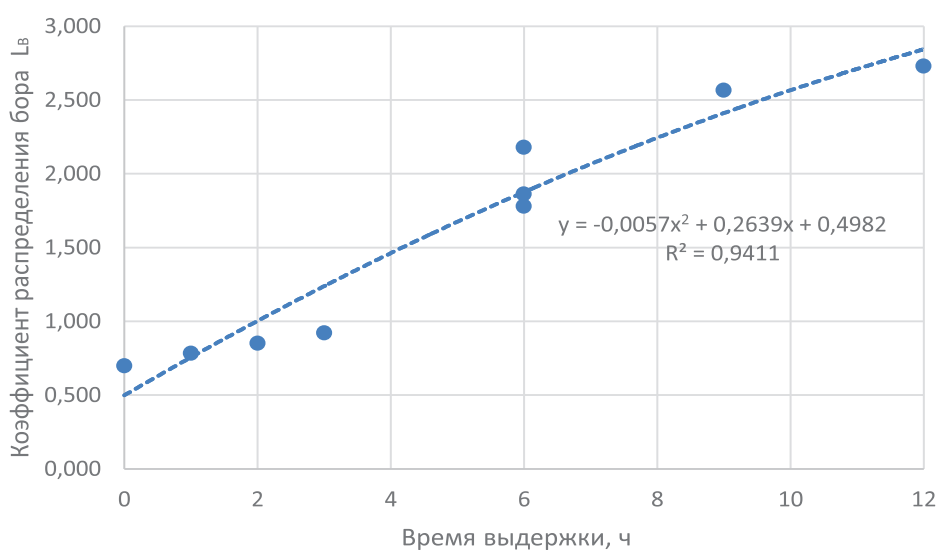


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком системы MgO-SiO_2 в восстановительных условиях от времени выдержки

Fig. 6. Dependence of the boron distribution coefficient between silicon and MgO-SiO_2 system slag under reducing conditions on exposure time

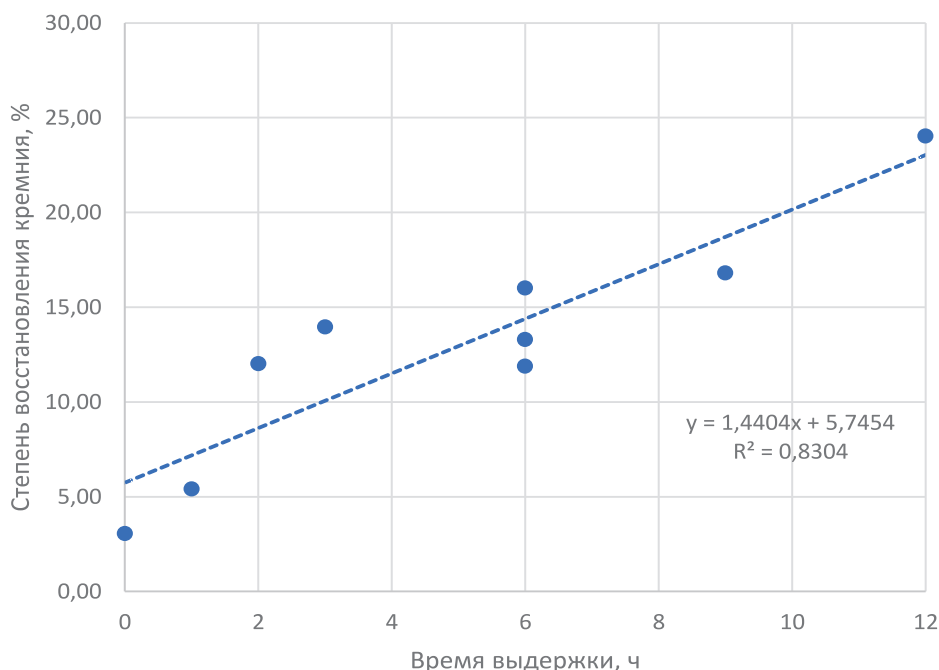


Рис. 7. Зависимость степени восстановления кремния из шлака системы MgO-SiO₂ от времени выдержки
Fig. 7. Dependence of the degree of silicon reduction from MgO-SiO₂ system slag on exposure time

В этой связи следует контролировать и стараться не допускать наличия оксида алюминия в борсодержащих флюсах с целью сокращения перехода бора в кремний в процессе рудотермической плавки. Какой-либо корреляции между содержанием оксида алюминия в шлаке и степенью восстановления кремния из оксида кремния как компонента шлака нет. Однако хорошая

корреляция существует между основностью и степенью восстановления кремния. Величина достоверности аппроксимации велика – 0,9844. Этого достаточно, чтобы принимать данный факт во внимание при определении расхода и химического состава флюсов для выхода плавильной ванны из ситуации ошлакования. Нужно стремиться к тому, чтобы не повышать основность при

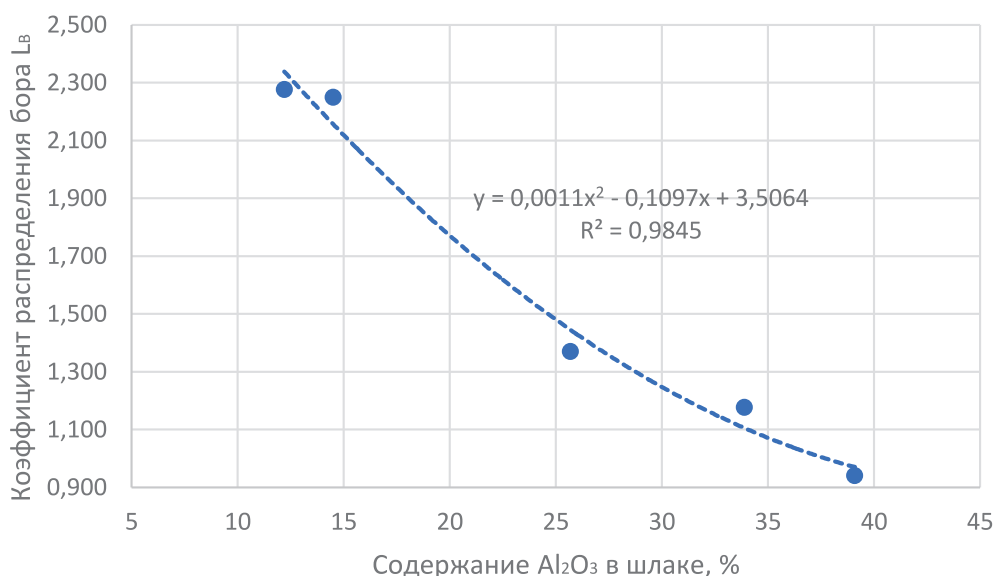


Рис. 8. Зависимость коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ LB в восстановительных условиях от содержания оксида алюминия в шлаке

Fig. 8. Dependence of the LB boron distribution coefficient between silicon and CaO-Al₂O₃-SiO₂ system slag under reducing conditions on the aluminum oxide content in the slag

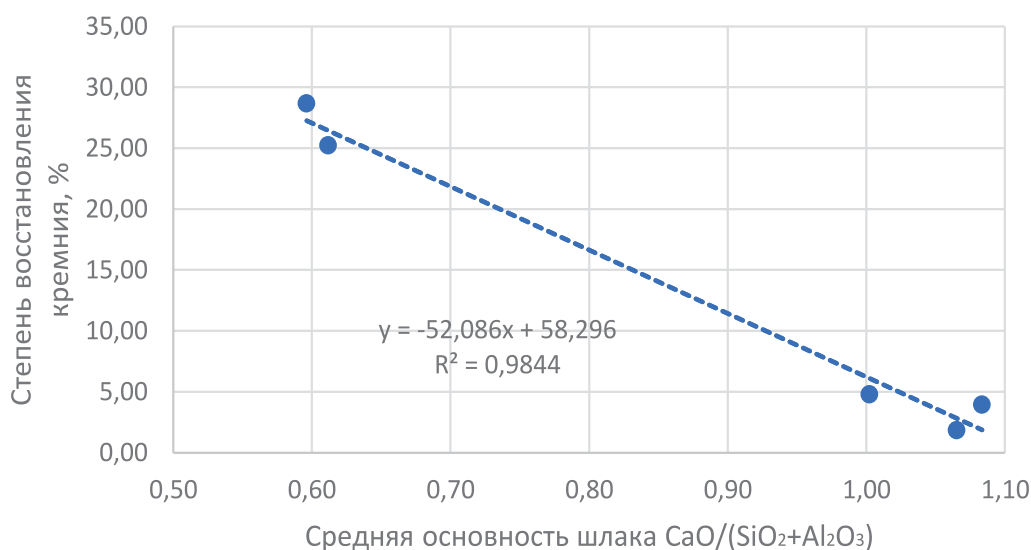


Рис. 9. Зависимость степени восстановления кремния из шлака от основности шлака системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
Fig. 9. Dependence of the degree of silicon reduction from slag on the basicity of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system slag

шлакоудалении во избежание низкого извлечения кремния.

Если сопоставлять результаты, полученные в нашей работе, с аналогичными работами других авторов, то следует отметить следующее.

Л.А.В. Тейшейра и К. Морита [19] исследовали шлак с массовым отношением CaO/SiO_2 , равным 1,21 с временем выдержки 1 ч. Они определили значение коэффициента распределения бора между кремнием и шлаком, которое составило 1,69, что немного ниже, чем в наших исследованиях. Величина коэффициента распределения бора также значительно ниже значения, найденного в их работе для той же композиции с временем выдержки 18 ч, что указывает на то, что равновесие не было достигнуто при времени выдержки 1 ч.

Значение коэффициента распределения бора, определенное в результате наших экспериментов, также выше, чем опубликованное в работе К. Сузуки, Т. Сугияма, К. Такано, Н. Сано [20]. Исследователь использовал в экспериментах как атмосферу аргона, так и атмосферу аргона, смешанного с 12,5% CO_2 , но не обнаружил, что атмосфера каким-либо образом влияет на коэффициент распределения бора.

Дж.Ф. Вайт с соавторами [21] выдерживали шлаки CaO-MgO-SiO_2 с кремнием под действием угарного газа при атмосферном давлении. В экспериментах Вайта время выдержки составляло 48 ч при 1873 К

(1600°C). Результаты, полученные в наших экспериментах, относительно близки к результатам исследований данных авторов для аналогичных условий длительной выдержки в восстановительной среде. Отмечено, что у Вайта получены немного более высокие значения коэффициента распределения бора, чем в нашей работе, для шлаков с более высоким содержанием SiO_2 . Содержание MgO в исследованных шлаках Вайта варьировалось от 1,0 до 14,3%.

Также другими авторами проводились исследования по определению коэффициента распределения бора между кремнием и трехкомпонентными шлаками $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Так, Фудживара с сотрудниками [22] изучал равновесное распределение бора в системе кремний – модельный шлак при 1873 К (1600°C) в атмосфере аргона, используя в работе глиноземные тигли. Результаты нашей работы соответствуют тенденции, найденной в работе этого исследователя, где коэффициент распределения бора уменьшается с увеличением содержания Al_2O_3 в шлаке. Так, полученные нами зависимости согласуются с закономерностями распределения бора между кремнием и четырехкомпонентными шлаками системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в исследовании М.Д. Джонстона и М. Барати [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе проведены экспериментальные исследования по изучению равновесного распределения бора в системе

кремний–шлак систем CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ в восстановительных условиях. Как установлено в ходе экспериментов, коэффициент распределения бора не зависит от состава шлака в двойных системах CaO-SiO₂ и MgO-SiO₂, а также в трехкомпонентной системе CaO-MgO-SiO₂. В нашей работе установлено, что значение коэффициента распределения лежит в диапазоне от 2 до 2,5 во всей жидкой области этих систем при 1873 К (1600°С). Коэффициент распределения уменьшается с увеличением содержания Al₂O₃ в трехкомпонентной системе CaO-Al₂O₃-SiO₂. Это уменьшение значения коэффициента распределения бора также согласуется с аналогичными исследо-

ваниями других авторов, проведенных ранее, в трехкомпонентной (CaO-Al₂O₃-SiO₂) и четырехкомпонентной (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) системах. В отличие от проведенных ранее работ, было установлено отсутствие влияния оксида магния на распределение бора между кремнием и шлаком, что позволит исключить ограничения по содержанию данного компонента в борсодержащих флюсах. Также применение графитовых тиглей вместо глиноземных в процессе выдержки позволило более точно смоделировать процесс распределения бора при плавке шихты в рудотермической печи и, соответственно, более точно прогнозировать содержание бора в жидком кремниевом расплаве после выпуска.

Список источников

1. Schei A., Tuset J.K., Tveit H. Production of high silicon alloys. Trondheim: Tapir, 1998. 363 p.
2. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. 487 p.
3. Gasik M. Handbook of ferroalloys: theory and technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. 536 p.
4. Sun Kaidi, Wang Tongtong, Gong Weibo, Lu Wenyang, He Xin, Eddings E.G., Fan M., et al. Synthesis and potential applications of silicon carbide nanomaterials / nanocomposites // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 22. P. 32571–32587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.204>.
5. Henstock J.R., Canham L.T., Anderson S.I. Silicon: the evolution of its use in biomaterials // Acta Biomaterialia. 2015. Vol. 11. P. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.025>.
6. Наумов А. Рынок поликристаллического кремния: состояние и перспективы // Электроника: наука, технология, бизнес. 2015. № 9. С. 94–98. EDN: SVLEPS.
7. Dazhou Ya. Siemens process // Handbook of Photovoltaic Silicon / eds. Deren Yang. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. P. 1–32. https://doi.org/10.1007/978-3-662-52735-1_4-1.
8. Zobnin N.N., Baisanov S.O., Baisanov A.S., Musin A.M. Effect of silicon oxide reduction operational aspects on material and heat flow ratio in ore-thermal furnace // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. № 2. 444–459. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-2-444-459>.
9. Ilin A.A., Zobnin N.N., Pikalova I.A., Nemchinova N.V. Distribution of iron and boron between silicon metal smelting products in industrial saf using borate fluxes // Silicon. 2024. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02895-z>.
10. Ким А.С. Особенности выплавки ферросплавов с использованием боратовых руд // Сталь. 2008. № 8. С. 55–58. EDN: JUWNUZ.
11. Ефимец А.М., Акбердин А.А., Ким А.С. Разработка и промышленное освоение технологии производства ферросилиция в рудотермических печах на борсодержащих шлаках // Труды Карагандинского государственного университета. 1999. Вып. 5. С. 65–68.
12. Акбердин А.А., Ким А.С., Султангазиев Р.Б. Исследование кинетики взаимодействия карбида кремния с расплавленным шлаком при производстве ферросилиция // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 9. С. 191–200. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-9-191-200>. EDN: ZIVWHV.
13. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Хоанг В.В., Жидков К.И. Шлаки кремниевого производства // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 11. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.125.3>. EDN: ZNLKJP.
14. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бузикова Т.А. Исследование шлаков пирометаллургии кремния // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технология. 2015. Т. 8. № 4. С. 457–467. EDN: TZJUXH.
15. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства // Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 1. С. 31–39. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-31-39>. EDN: XWTXUH.
16. 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. С. 252–263. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-252-263>. EDN: ESAGII.
17. Хоанг В.В., Тютрин А.А., Евсеев Н.В. Обзор методов переработки шлаков кремниевого производства // Молодежный вестник Иркутского государственного технического университета. 2022. Т. 12. № 1. С. 35–40. EDN: IARKKE.
18. Mills K. Slag atlas. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 2008. P. 349–401.

19. Teixeira L.A.V., Morita K. Removal of boron from molten silicon using CaO–SiO₂ based slags // *ISIJ International*. 2009. Vol. 49. Iss. 6. P. 783–787. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.783>.
20. Suzuki K., Sugiyama T., Takano K., Sano N. Thermodynamics for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1990. Vol. 54. Iss. 2. P. 168–172.
21. White J.F., Allertz C., Sichen D. The thermodynamics of boron extraction from liquid silicon using SiO₂–CaO –MgO slag treatment // *International Journal of Materials Research*. 2013. Vol. 104. Iss. 3. P. 229–234. <https://doi.org/10.3139/146.110867>.
22. Fujiwara H., Yuan L.J., Miyata K., Ichise E., Otsuka R. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and CaO–Al₂O₃–SiO₂ fluxes // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1996. Vol. 60. Iss. 1. P. 65–71.
23. Johnston M.D., Barati M. Distribution of impurity elements in slag–silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010. Vol. 94. Iss. 12. P. 2085–2090.

References

1. Schei A., Tuset J.K., Tveit H. *Production of high silicon alloys*. Trondheim: Tapir; 1998, 363 p.
2. Gasik M.I., Gasik M.M. *Electrothermy of silicon*. Dnepropetrovsk: National Metallurgical Academy of Ukraine; 2011, 487 p. (In Russ.).
3. Gasik M. *Handbook of ferroalloys: theory and technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. 536 p.
4. Sun Kaidi, Wang Tongtong, Gong Weibo, Lu Wenyang, He Xin, Eddings E.G., Fan M., et al. Synthesis and potential applications of silicon carbide nanomaterials / nanocomposites. *Ceramics International*. 2022;48(22):32571-32587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.204>.
5. Henstock J.R., Canham L.T., Anderson S.I. Silicon: the evolution of its use in biomaterials. *Acta Biomaterialia*. 2015;11:17-26. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.025>.
6. Naumov A. Polycrystalline silicon market: state and prospects. *Electronics: Science, Technology, Business*. 2015;9:94-98. (In Russ.). EDN: SVLEPS.
7. Dazhou Ya. Siemens process. In: Yang Deren. (eds.). *Handbook of Photovoltaic Silicon*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2017, p. 1-32. https://doi.org/10.1007/978-3-662-52735-1_4-1.
8. Zobnin N.N., Baisanov S.O., Baisanov A.S., Musin A.M. Effect of silicon oxide reduction operational aspects on material and heat flow ratio in ore-thermal furnace. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2020;24(2):444-459. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-2-444-459>.
9. Ilin A.A., Zobnin N.N., Pikalova I.A., Nemchinova N.V. Distribution of iron and boron between silicon metal smelting products in industrial saf using borate fluxes. *Silicon*. 2024. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02895-z>.
10. Kim A.S. Smelting ferroalloys by means of borate ores. *Stal'*. 2008;8:55-58. (In Russ.). EDN: JUWNUZ.
11. Efimec A.M., Akberdin A.A., Kim A.S. Development and industrial development of ferrosilicon production technology in ore-smelting furnaces using boron-containing slag. *Trudy universiteta Karagandinskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 1999;5:65-68. (In Russ.).
12. Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangazyiev R.B. Study of interaction kinetics of silicon carbide and ferrosilicon production molten slag. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2017;21(9):191-200. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-9-191-200>. EDN: ZIVWHV.
13. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Hoang V.V., Zhidkov K.I. Silicon production slags. *International Scientific Research Journal*. 2022;11. (In Russ.). <https://doi.org/10.23670/IRJ.2022.125.3>. EDN: ZNLKJP.
14. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Buzikova T.A. Investigation of pyrometallurgical silicon slags. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2015;8(4):457-467. (In Russ.). EDN: TZJUXX.
15. Nemchinova N.V., Buzikova T.A. Study of the phase-and-chemical composition of silicon production furnace slags. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;1:31-39. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-31-39>. EDN: XWTXUH.
16. Nemchinova N.V., Hoang V.V., Aponchuk I.I. Research into the chemical composition of refinery slag from silicon production for its efficient recycling. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2021;25(2):252-263. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-252-263>. EDN: ESAGII.
17. Hoang V.V., Tyutrin A.A., Evseev N.V. Review of methods for processing slags of silicon production. *Molodezhnyy vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2022;12(1):35-40. (In Russ.). EDN: IARKKE.
18. Mills K. *Slag atlas*. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute; 2008, p. 349-401.
19. Teixeira L.A.V., Morita K. Removal of boron from molten silicon using CaO–SiO₂ based slags. *ISIJ International*. 2009;49(6):783-787. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.783>.
20. Suzuki K., Sugiyama T., Takano K., Sano N. Thermodynamics for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1990;54(2):168-172.
21. White J.F., Allertz C., Sichen D. The thermodynamics of boron extraction from liquid silicon using SiO₂–CaO –MgO slag treatment. *International Journal of Materials Research*. 2013;104(3):229-234. <https://doi.org/10.3139/146.110867>.
22. Fujiwara H., Yuan L.J., Miyata K., Ichise E., Otsuka R. Distribution equilibria of the metallic elements and boron between Si based liquid alloys and CaO–Al₂O₃–SiO₂ fluxes. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1996;60(1):65-71.
23. Johnston M.D., Barati M. Distribution of impurity elements in slag–silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010;94(12):2085-2090.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Александр Александрович,
научный сотрудник,
Карагандинский индустриальный университет,
101400, г. Темиртау, пр. Республики, 30,
Республика Казахстан
worldilyins@gmail.com
<http://orcid.org/0009-0003-8167-9640>

Пикалова Ирина Анатольевна,
старший преподаватель кафедры
«Металлургия и материаловедение»,
Карагандинский индустриальный университет,
101400, г. Темиртау, пр. Республики, 30,
Республика Казахстан
irina.p77.77@mail.ru

Зобнин Николай Николаевич,
к.т.н.,
старший преподаватель кафедры
«Металлургия и материаловедение»,
Карагандинский индустриальный университет,
101400, г. Темиртау, пр. Республики, 30,
Республика Казахстан
✉ zobninnn@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8556-2971>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexander A. Ilin,
Researcher,
Karaganda Industrial University,
30, Respubliki pr., Temirtau 101400,
Republic of Kazakhstan,
worldilyins@gmail.com
<http://orcid.org/0009-0003-8167-9640>

Irina A. Pikalova,
Senior Lecturer of the Metallurgy and Materials
Science Department,
Karaganda Industrial University,
30, Respubliki pr., Temirtau 101400,
Republic of Kazakhstan,
irina.p77.77@mail.ru

Nikolay N. Zobnin,
Cand. Sci. (Eng.),
Senior Lecturer of the Metallurgy and Materials
Science Department,
Karaganda Industrial University,
30, Respubliki pr., Temirtau 101400,
Republic of Kazakhstan,
✉ zobninnn@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8556-2971>

Вклад авторов

Ильин А.А. предложил идею для исследований, проводил эксперименты, обобщил полученные результаты, сделал выводы. Пикалова И.А. разрабатывала программу обработки экспериментальных данных, проводила подбор литературных источников по тематике и общее редактирование текста рукописи. Зобнин Н.Н. осуществлял руководство исследованиями, проводил эксперименты.

Contribution of the authors

Ilin A.A. proposed the idea for research, conducted experiments, summarized the results obtained, drew epy conclusions. Pikalova I.A. developed the program to process experimental data, selected literary sources on the research topic and performed general editing of the manuscript. Zobnin N.N. supervised the research and conducted experiments.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 02.04.2024 г.; одобрена после рецензирования 06.05.2024 г.; принята к публикации 12.15.2024 г.

Information about the article

The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 06.05.2024; accepted for publication 12.15.2024.