

Раздел 1. «Металлургия, технологии новых материалов»

GTAMP 53.37.91
 ЭОЖ: 669.18.04

[DOI: 10.4411/s0031-019-358](https://doi.org/10.4411/s0031-019-358)

А.Х. Нурумғалиев, Г.А. Булекова, А.Т. Пушанова

*Қарағанды индустриялық университеті, Теміртау, Қазақстан
 (E-mail: g.bulekova@tttu.edu.kz a.pushanova@tttu.edu.kz)*

Көміртегі қалдықтарынан кремний мен алюминийді бірлесіп қалпына келтіру

Мақалада көміртегі қалдықтарынан кремний мен алюминийді бірлесіп қалпына келтіру бойынша термогравиметриялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Бұл процесте бастапқыда қалпына келтірілетіні бос кремний диоксиді көрсетілген, содан кейін муллитпен байланысқан. 1873К жоғары температурада көміртектің барлығы дерлік кремний карбидтеріне қосылады. Кремний алюминий қорытпасының пайда болуының алдында кремний карбидімен әрекеттесетін алюминий субоксидінің түзілуі екені анықталды.

Түйін сөздер: Кремний, Алюминий, Қорытпа, Тотықсыздану, Термогравиметриялық зерттеу, Көміртек, Кремний карбиді, Ферроқорытпа, Тамман пеші.

Кіріспе

Кремний мен алюминий қорытпаларын тікелей шикізаттан алу процесі зерттеушілер мен практиктерді көптен бері қызықтырды. Осы уақытқа дейін алюминий мен кремний оксидтерін көміртегімен тотықсыздандыру процесінің барысы туралы белгілі бір түсініктер жасауға мүмкіндік беретін [1-4] жұмыстардың айтарлықтай саны орындалды. Сонымен қатар, қарастырылып отырған жүйеде көміртегі тотығының бірлескен тотықсыздану процесі өте күрделі және жеткілікті зерттелмегені көрсетілген.

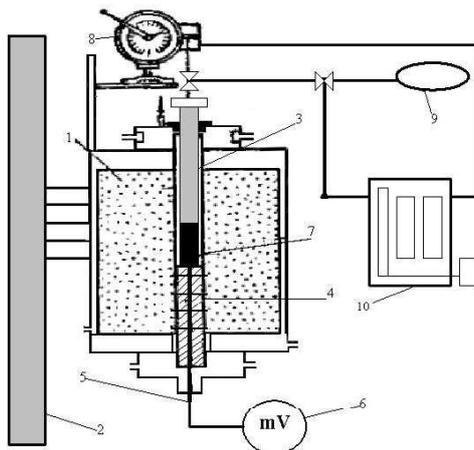
Сондықтан күрделі ферроқорытпаларды алу арқылы элементтерді бірлесіп қалпына келтіру бағытындағы зерттеу жұмыстары өзекті болып табылады.

Бұл жұмыста кремний мен алюминийдің тотықсыздануын термогравиметриялық зерттеу үшін Екібастұз кен орнының көміртекті жынысы (КЖ) және келесі химиялық құрамы бар кварцит (массасы бойынша%) сынамалары алынды: көміртекті жыныстың күлі - Fe₂O₃ - 3,5; SiO₂ - 58,5; CaO - 1,6; Al₂O₃ - 34,2; P₂O₅ - 0,26; S - 0,3; кварцит- SiO₂ - 97,0; Fe₂O₃ - 0,5; Al₂O₃ - 1,5, ал КЖ техникалық құрамы С - 30% болды; Ас = 52%; Vc=18%. Зерттеуге арналған сынамалар <1 мм фракцияға дейін дірілдеткіште мұқият ұнтақталған және жетекші элементтерді толық қалпына келтіруді ескере отырып жақсы араласқан.

Тәжірибелер жоғары температуралы 2073 К дейін ұстамалы температураның сатылы жоғарылауы кезінде көміртегімен қатты фазалы тотықсыздану режимі бойынша қондырғыда жүргізілді (сурет.1).

Дайындалған шихта біркелкі қабатпен дәнекерленген ұшы бар алунд түтігіне құйылды (қабаттың биіктігі-100 мм) және графит жылытқышы бар Тамман пешіне орналастырылды. Реакциялық түтіктің жоғарғы бөлігі ажыратылатын фланецтермен және келте құбырлармен тығыз жалғанған, газ анализаторы мен хроматографта сапалы талдауды анықтау, сондай-ақ газ мөлшерін бақылау мақсатында газ камерасы мен ГСБ-400 есептегішіне газ жинау және сынама алу үшін үштік жүйесі арқылы жалғанған.

Раздел 1. «Металлургия, технологии новых материалов»



1 сурет шихта материалдарының қалпына келуін зерттеуге арналған орнату схемасы

- 1-Тамман пешінің төсемі
- 2-пеш трансформаторы 80кВа
- 3-Алунд түтігі
- 4-графит түтігі
- 4-Термопара ВР 5/20
- 5-Милливольтметр МР-64-02
- 6 - шихта материалын ілу
- 7-GSB-400 газ есептегіші
- 8-газ сынамаларын алуға арналған газ камерасы
- 9 - GHL-1 газ анализаторы

Шолу әдістемесі

Тәжірибенің басында пеш 673 К дейін қыздырылды, ал жұмыс кеңістігі 4-5 минут бойы таза аргонмен үрленді. 673 К температурада және аргонмен үрлеу шихта бетінде адсорбцияланған CO₂ және H₂O оттегі бар газдардың іс жүзінде толық жойылуын қамтамасыз етеді. Бұдан әрі пешті қыздыруды жалғастыра отырып, кремний, алюминий және темірдің жетекші элементтерін қатты көміртегімен қалпына келтіру реакциясының басталуын күтті, газдың шығарылуының температурасы мен басталу уақытын бекітті. Шығарылған газ - газ камерасында жиналды, сол жерден талдау үшін сынамалар алынды.

Осыдан кейін газ камерадан газ есептегіш арқылы шығарылды. Газдың жинақталуы мен шығарылуының бұл реттілігі камерадан мезгіл-мезгіл шығарылатын газдың құрамын бақылауға, оның мөлшерін өлшеулер арасында бекітуге мүмкіндік берді. Газ шығару басталғаннан кейін жүйені одан әрі қыздыру: 1123 К температураға дейін қыздыру және 30 минут ұстау, ұшпа газдарды жою мақсатында, содан кейін температураны 2073 К дейін сатылы көтеру, онда қалпына келтіру процесі толық аяқталғанға дейін уақыт сақталды. Температураны өлшеу реакция түтігінің бетіне тікелей орнатылған ВР-5/20 термопарасымен және МР-94-02 милливольтметрмен жүргізілді.

Газ ГХЛ-1 ГОСТ 7018-85 аппаратында және CO₂, CO және SiO газ хроматографында талданды. Бөлінетін газдың мөлшері мен құрамы бойынша CO₂ және CO түріндегі газдандырылған шихта оттегінің (г) мөлшері формулалар бойынша анықталды:

$$\Delta O_{(CO_2)} = 1,4285 \cdot 10^{-2} \cdot CO_2 \cdot V, \tag{1}$$

$$\Delta O_{(CO)} = 0,7142 \cdot 10^{-2} \cdot CO \cdot V, \tag{2}$$

олардың сомасы

$$\Delta O = \Delta O_{(CO_2)} + \Delta O_{(CO)} \tag{3}$$

Раздел 1. «Металлургия, технологии новых материалов»

Кремний, алюминий және темір оксидтерінің газданатын оттегі бастапқы материалдың химиялық құрамы бойынша анықталды. Барлық ескерілген параметрлер болған кезде бастапқы шихтадағы оттегінің балансы, кг / кг шихтаны құрады:

$$O_{ш} = (48/160Fe_2O_3 + 32/60 SiO_2 + 16/56CaO + 16/40MgO + 48/102Al_2O_3 + 80/142P_2O_5) * 10^{-2} * H_{ш} \quad (4)$$

мұндағы $H_{ш}$ - шихта ілмегі

Шихтаның қалпына келу дәрежесі (3) және (4) шамаларының арақатынасынан анықталды

$$R = \Delta O / O_{ш}, \quad (5)$$

ал қалпына келтіру жылдамдығы – өрнек бойынша

$$\omega_B = \Delta R / \Delta t \quad (6)$$

мұндағы Δt - қалпына келтіру дәрежесінің өзгеруіне сәйкес келетін уақыттың өсуі $\Delta R = R_{i+1} - R_i$.

Тәжірибелер газдың бөлінуін тоқтатқанға дейін жалғасты, бұл берілген температурада кремний мен алюминийдің толық немесе шекті тотықсыздануын білдірді. Газ шығаруды тоқтатқаннан кейін алынған өнімнің тотығуын болдырмау үшін жүйеге таза аргон қайта енгізілді.

Эксперименттік мәліметтердің нәтижелері бойынша жылдамдық пен қалпына келтіру дәрежесінің процестің ұзақтығы мен температурасына, қалпына келтіру жылдамдығына тәуелділіктерінің графиктері салынған (сурет.2, а-д).

Кезең-кезеңімен реакция өнімдері химиялық және фазалық талдауға тапсырылды, сонымен қатар JEOL (Жапония) фирмасының растрлық электронды микроскопында жеке нүктелер бойынша элементтік құрамы анықталды.

Эксперимент нәтижелерін талдау.

Кремний мен алюминийді бірлесіп қалпына келтіру бойынша бірқатар эксперименттік мәліметтер негізінде мыналар анықталды :

1. $T=1123K$ (экспозиция 30-40 мин.) кезінде көміртекті қалдықтардың ұшпа газдарының қарқынды бөлінуі байқалды;

2. Шихтаның $T = 1923 K$ дейін қалпына келу дәрежесі 0.5-ке жетеді, қыздыру ұзақтығы 120 мин. (сурет.2, в, г);

3. Тәуелділік графиктерінде (сурет.2,а,б,д) қалпына келтіру жылдамдығы ұзақтығынан (τ), температурадан және қалпына келтіру дәрежесінен қалпына келтіру жылдамдығы ($W_B \cdot 10^{-3}$, мин $^{-1}$) 7-ден 16-ға дейін өседі, жылдамдығы 4-ке дейін төмендейді, (τ 60-90 мин.) кремний оксидтерінің диссоциациясына тән және оның кремний карбидінің түзілуіне қатысуы. Әрі қарай, қыздыру ұзақтығының артуымен қалпына келтіру жылдамдығының төмендеуі байқалады, өйткені кремний түзу үшін $SiC + SiO_2$ реакциясы жүреді.

4. Әр түрлі температурадағы газдарды талдау :

$T=1873 K$ кезінде: CO-72%, $2-8\%$, SiO-19%;

$T = 1973 K$ кезінде: CO-60%, $Al_2O_3-15\%$, SiO-25%;

$T = 2073 K$ кезінде: CO-52%, $Al_2O_3-18\%$, SiO-30%;

5. Металл фазалық реакция өнімдерін талдау:

$T = 1873K$ кезінде: C-2%, Si-6-8%, Fe-қалғаны.

$T=1973K$ кезінде : C-2%, Si-15-20%, Fe- қалғаны.

$T=2073K$ кезінде: Si-63,8%, Al-20,6%, Fe-15,7.

Жеке өзара әрекеттесулерді зерттеу нәтижелерін талдау кремний мен алюминий оксидтерін көміртегімен 1673-1873K температура аралығында бірлескен тотықсыздандыру кезінде кремний оксидтерінің диссоциациясы жүреді, содан кейін кремний карбидтері түзіледі деп есептеуге негіз береді. Температураның жоғарылауымен SiO-ның газ фазасына ауысуы карборундтың кремний диоксидімен әрекеттесуімен, ал алюминий субоксидінің пайда болуымен глинозем карборундтың жалпы реакциямен тотықсыздануымен байланысты:

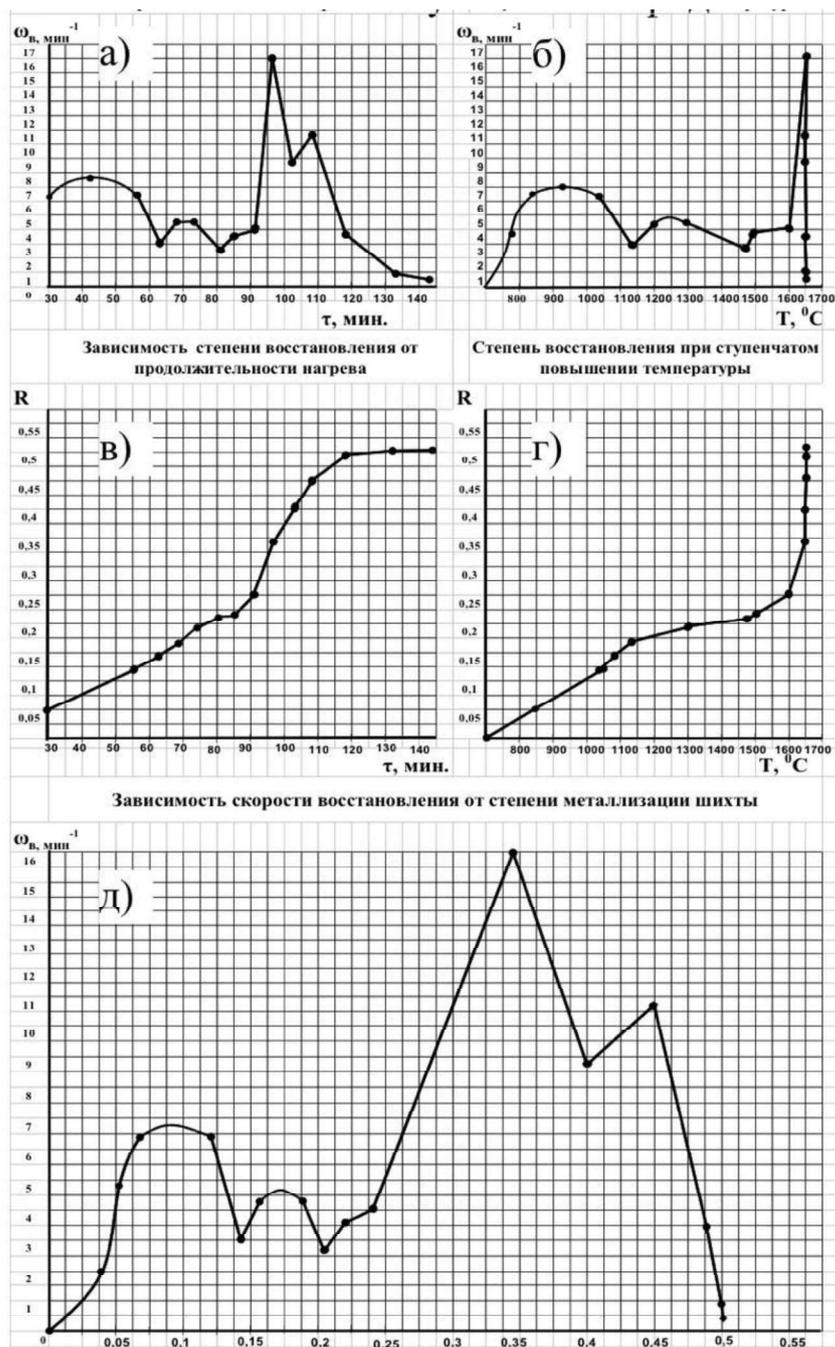


Раздел 1. «Металлургия, технологии новых материалов»

Нәтижелер және талқылау

2023 К-ден жоғары температураның жоғарылауымен бұл реакция айтарлықтай дамиды, нәтижесінде газ фазасы арқылы кремний мен алюминийдің жоғалуы байқалады.

Осылайша, кремний мен алюминий тотығының көміртегімен бірлескен тотықсыздануын зерттеу процесі бастапқыда бос кремний диоксиді, содан кейін муллитпен байланысқан тотықсызданатынын растады. 1873К жоғары температурада көміртектің барлығы дерлік кремний карбидтеріне қосылады. Кремний-алюминий қорытпасының пайда болуының алдында пайда болатыны анықталды алюминий субоксиді, ол кремний карбидімен $Al_2O_3 + SiC = Si + 2Al + CO$ реакциясы арқылы әрекеттеседі.



Сурет 2. Көміртекті тау жыныстарын қалпына келтірудің кинетикалық қисықтары

Раздел 1. «Металлургия, технологии новых материалов»

Әдебиеттер тізімі

1. Al-Si-O-C жүйесіндегі өзара әрекеттесу реакцияларының термодинамикасына/ Вольянов А.Г. және т. б.// металлургия институтының еңбектері. Свердловск, 1969, том. 19, 5-9
2. Хитрик С. И. және т.б. Металдарды қалпына келтіру механизмі және кинетикасы. М.: ғылым, 1970, б. 178-186
3. Күрделі құрамды шахталарда тотықсыздандырудың кейбір термодинамикалық және кинетикалық ерекшеліктері / Медведев Г. В., Лаппо С.И. // металдарды тотықсыздандыру процестерінің термодинамикасы және кинетикасы. М.: ғылым, 1972, 55-58 беттер
4. Fe-Al-Si-C-O жүйесіндегі өзара әрекеттесу механизмі/А.Х. Нұрымғалиев, Байсанов С.О. // "Металлургиядағы ғылыми-техникалық прогресс" халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері. Теміртау, 2003, с.242-250.

А.Х. Нұрумғалиев, Г.А.Булекова, А.Т. Пушанова

Восстановление кремния и алюминия из углеродных отходов

В статье представлены результаты термогравиметрического исследования совместного восстановления кремния и алюминия из углеродных отходов. В данном процессе первоначально восстанавливается свободный диоксид кремния, затем связанный с муллитом. При температурах выше 1873К практически весь углерод включается в карбиды кремния. Установлено, что перед образованием кремний-алюминиевого сплава происходит образование алюминиевых субоксидов, взаимодействующих с карбидом кремния.

Ключевые слова: Кремний, Алюминий, Сплав, Восстановление, Термогравиметрическое исследование, Углерод, Карбид кремния, Ферросплав, Печь Таммана.

A.Kh. Nurumgaliev, G.A.Bulekova, A.T.Pushanova

Co-reduction of silicon and aluminum from carbon waste

The article presents the results of a thermogravimetric study on the co-reduction of silicon and aluminum from carbon waste. In this process, free silicon dioxide is initially reduced, followed by its mullite-bound form. At temperatures above 1873K, almost all carbon participates in the formation of silicon carbides. It was established that before the formation of the silicon-aluminum alloy, aluminum suboxides are formed, which react with silicon carbide.

Key words: Silicon, Aluminum, Alloy, Reduction, Thermogravimetric analysis, Carbon, Silicon carbide, Ferroalloy, Tamman furnace.

References

- 1 Thermodynamics of Interaction Reactions in the Al-Si-O-C System / Vopyanov A.G. et al. // Proceedings of the Metallurgy Institute. Sverdlovsk, 1969, vol. 19, pp. 5-9
- 2 Mechanism and Kinetics of Metal Reduction / Khitrik S.I. et al. // M.: Science, 1970, pp. 178-186
- 3 Some Thermodynamic and Kinetic Features of Reduction in Complex-Composition Ores / Medvedev G.V., Lappo S.I. // Thermodynamics and Kinetics of Metal Reduction Processes. M.: Science, 1972, pp. 55-58
- 4 Mechanism of Interaction in the Fe-Al-Si-C-O System / Nurymgaliev A.Kh., Baisanov S.O. // Proceedings of the International Scientific and Practical Conference "Scientific and Technical Progress in Metallurgy». Temirtau, 2003, pp. 242-250