

Дерев'янку І.В., Жаданос О.В., Ярошенко Я.О., Надточій А.А.

Термокінетичні дослідження процесу довідновлення вторинних карбідокремнієвих матеріалів.

Derevyanko I.V., Zhadanos O.V., Yaroshenko Ya.O., Nadtochiy A.A.

Thermokinetic studies of the process of secondary reduction of silicon carbide materials.

Мета: Карбід кремнію, незмінний лідер у сфері керамічних матеріалів з екстремальними властивостями, сьогодні стикається з викликом сталого розвитку. Незважаючи на широкий спектр застосувань: від виробництва абразивних інструментів, високотемпературних нагрівачів, воєнтривної кераміки до металургії, традиційні методи виробництва SiC пов'язані з високим енергоспоживанням та значним екологічним слідом. Основна маса карбіду кремнію виробляється у печах опору по методу Ачесона. Одним із питань процесу виробництва карбіду кремнію є низький вихід товарної продукції що становить 15-19% від маси завантаження. Сучасні тенденції до створення енергоефективних та екологічно чистих технологій сприяють спонукують до використання вторинних матеріалів. В даній роботі досліджено можливість отримання карбіду кремнію металургійної якості з відходів електротермічних виробництв, що дозволить зменшити антропогенне навантаження на довкілля та знизити собівартість кінцевого продукту.

Методика: Проведено лабораторні дослідження термокінетики процесу довідновлення вторинних карбідокремнієвих матеріалів визначено хімічний склад отриманого карбідокремнійвміщуючого продукту.

Результати та наукова новизна: Досліджено можливості довідновлення вторинних матеріалів електротермічних виробництв. Проведені дослідження отриманих карбідокремнійвміщуючих матеріалів. За результатами досліджень визначено напрями використання зазначеного продукту

Практична цінність: Утилізація вторинних матеріалів дозволить зменшити кількість відходів, що направляються на звалища, та знизити ризик забруднення довкілля шкідливими речовинами. Створення замкнутого циклу виробництва: Впровадження технологій переробки вторинної сировини сприятиме створенню замкнутого циклу виробництва, що є одним з ключових принципів сталого розвитку.

Ключові слова: Карбід кремнію, кінетика, піч опору, техногенні родовища, температурні зони, фронт відновлювальних реакцій, вторинні матеріали.

Purpose: Silicon carbide, a constant leader in the field of ceramic materials with extreme properties, today faces the challenge of sustainable development. Despite a wide range of applications: from the production of abrasive tools, high-temperature heaters, refractory ceramics to metallurgy, traditional methods of SiC production are associated with high energy consumption and a significant environmental footprint. The bulk of silicon carbide is produced in resistance furnaces using the Acheson method. One of the issues in the silicon carbide production process is the low yield of marketable products, which is 15-19% of the load weight. Modern trends in the creation of energy-efficient and environmentally friendly technologies encourage the use of secondary materials. This work investigates the possibility of obtaining metallurgical-grade silicon carbide from waste from electrothermal production, which will reduce the anthropogenic load on the environment and reduce the cost of the final product.

Methodology: Laboratory studies of the thermokinetics of the process of secondary silicon carbide reconditioning were conducted, the chemical composition of the resulting silicon carbide-containing product was determined.

Results and scientific novelty: The possibilities of secondary materials reconditioning for electrothermal production were investigated. Studies of the obtained silicon carbide-containing materials were conducted. According to the results of the studies, directions for the use of the specified product were determined

Practical value: Utilization of secondary materials will reduce the amount of waste sent to landfills and reduce the risk of environmental pollution by harmful substances. Creation of a closed production cycle: The introduction of secondary raw material processing technologies will contribute to the creation of a closed production cycle, which is one of the key principles of sustainable development.

Keywords. Silicon carbide, kinetics, resistance furnace, man-made deposits, temperature zones, reduction reaction front, secondary materials

Введення. Процес Ачесона в даний час є основним промисловим способом одержання технічного карбіду кремнію через відносну простоту та дешевизну процесу, можливості організації великотоннажного виробництва [1]. Традиційна технологія, запропонована Ачесоном, передбачає нагрівання реакційної маси електричним струмом. Тепловий потік, що утворився в керні, поширюється із внутрішніх зон печі від керна у зовнішні зони. За рахунок прогрівання реакційної шихти

процес карбідоутворення починається в прикерованому шарі, а потім поширюється на суміжні зони [2,3].

Дослідження, проведені І.С. Кац [4], дозволили припустити, що в умовах промислової електропечі опору утворення SiC відбувається за такою схемою:



© Дерев'янку І.В. – к.т.н., доц. УДУНТ
Жаданос О.В. – к.т.н., доц. УДУНТ
Ярошенко Я.О. – аспірант УДУНТ
Надточій А.А. – к.т.н., доц. УДУНТ

Derevyanko I. – c.t.s., docent USUST
Zhadanos O. – c.t.s., docent USUST
Yaroshenko Ya. – PhD student at USUST
Nadtochiy A. – c.t.s., docent USUST

Виходячи з присутності в реакційній суміші вуглецю, кремнію та кисню в реакційній зоні протікають реакції [5]:

- 1 – $SiO_2 + C = SiO_{газ} + CO, \Delta G_{T(1)}^0 = 641450 - 315T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(1)} = -33505/T + 16,45;$
- 2 – $2SiO_2 + SiC = 3SiO_{газ} + CO, \Delta G_{T(2)}^0 = 1353300 - 629T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(2)} = -70897/T + 32,86;$
- 3 – $SiO_{газ} + 2C = SiC + CO, \Delta G_{T(3)}^0 = -74389 - 1,7T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(3)} = 3886/T + 0,089;$
- 4 – $SiO_2 + Si = 2SiO_{газ}, \Delta G_{T(4)}^0 = 600940 - 279T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(4)} = -31389/T + 14,57;$
- 5 – $SiO_{газ} + SiC = 2Si + CO, \Delta G_{T(5)}^0 = 155444 - 70T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(5)} = -8119/T + 3,656;$
- 6 – $SiO_{газ} + C = Si + CO, \Delta G_{T(6)}^0 = 40508 - 36T, \text{ Дж/моль}, \lg K_{p(6)} = -2116/T + 1,88.$

Не прореагувала шихта верхніх горизонтів завантаження (так звана зворотна шихта) після розбирання вмісту печі та відповідної підготовки використовується у поєднанні з вихідними чистими компонентами шихти для чергових плавок SiC. При накопиченні в зворотній шихті шкідливих для отримання абразивного карбіду кремнію оксидів ($CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 > 1\%$) частина шихти зворотної періодично виводиться з процесу і є відвальним продуктом. Відвальна шихта, яка містить значну кількість непрореагованих компонентів і домішок, традиційно вважається відходом виробництва.

Актуальним завданням електromеталургії є пошук способів ефективного використання цієї відвальної шихти для зниження загальної вартості виробництва та зменшення негативного впливу на довкілля [6].

Постановка завдань досліджень. Метою даної є дослідження можливості отримання карбіду

кремнію металургійної якості з вторинних матеріалів електротермічних виробництв. Залучення у виробництво вторинних матеріалів дасть значне зниження витрат на шихтові матеріали та головне – знизить собівартість готової продукції, а також дозволить вирішити екологічні проблеми регіонів, де накопичилися величезні техногенні родовища відходів.

Термокінетичні дослідження одержання металургійного карбіду кремнію з вторинних матеріалів абразивного та вуглеграфітового виробництв.

Досліди з одержання карбіду кремнію з вторинних матеріалів проводилися з використанням двох видів матеріалів: відвальної шихти виробництва абразивного карбіду кремнію і вуглецевмісного матеріалу вуглецева карбідокремнієвої суміші електродного виробництва хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад вторинних матеріалів виробництва карбіду кремнію та вуглеграфітової продукції.

| Матеріал | Зміст компонентів, % мас. | | | | | |
|--|---------------------------|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| | SiC | C | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO |
| відвальна шихти виробництва абразивного карбіду кремнію | 15 | 20 | 48 | 6,1 | 3,5 | 1,2 |
| вуглецева карбідокремнієва суміші електродного виробництва | 24,5 | 34 | 22,4 | 15,2 | 1,2 | 0,93 |

Як показує аналіз матеріалів, обидва вони не відповідають прийнятому при виробництві карбіду кремнію значенню вуглецевого модуля ($M_c=37,5$)

$$M_c = \frac{\sum C}{(\sum C + \sum SiO_2)}, \quad (2)$$

де $\sum C$ - Сумарний вміст вуглецю в шихті;

$\sum SiO_2$ – сумарний вміст діоксиду кремнію у шихті;

та підлягають коригуванню відповідно до рівняння (2).

Хімічний склад дослідних шихт наведено у табл. 2

Таблиця 2. Хімічний склад дослідних шихт

| № п/п | Шихта | Зміст компонентів, % мас. | | | | | |
|-------|---|---------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| | | SiC | C | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO |
| 1 | відвальна шихта виробництва абразивного карбіду кремнію + графіт | 14,55 | 30 | 43,63 | 5,55 | 3,19 | 1,09 |
| 2 | вуглецевий карбідокремнієва суміші електродного виробництва + відвальна шихти виробництва абразивного карбіду кремнію | 22,3 | 22,8 | 38,4 | 10,32 | 1,62 | 0,47 |

Дослідження термодинамічних характеристик відновного процесу одержання металургійного карбіду кремнію з використанням відвальних матеріалів, проведені в печі Таммана (рис. 1) потужністю 60 кВт за наступною методикою.

Підготовлену та скориговану шихту поміщали в графітовий тигель (7), який встановлювали в піч Таммана. Нагрів здійснювали зі швидкістю 4°C/хв. до температури 1750°C. Газ, що утворився, відводили по алундовій трубці (3) на газовий лічильник

(8) і фіксували показання через певні проміжки часу. Дослід продовжували доти, доки не припиниться виділятися газ, що означало практично повне або граничне відновлення кремнію при цій температурі. Окрім CO у газову фазу виділявся ще й монооксид кремнію, різницю між загальними втратами маси, які фіксувалися по ходу процесу, і масою визначеною за кількістю CO, приймали за масу SiO, яка становила в середньому 20% від маси газу.

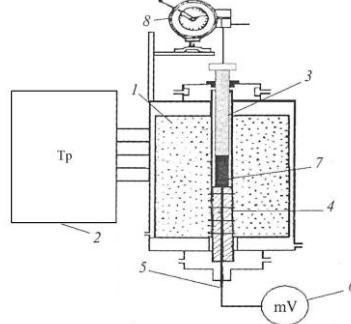


Рис. 1 Схема експериментальної установки вивчення відновлюваності шихтових матеріалів: 1 – футерування печі Таммана; 2 – пічний трансформатор 60 кВт; 3 – алундова трубка; 4 – графітовий нагрівач; 5 – термопара ВМ; 6 – мілівольтметр; 7 – графітовий тигель; 8 – газовий лічильник.

При відновленні елементів вуглецем кількість кисню, що виділилася з оксидів, розраховували за рівнянням:

$$\Delta O_{CO} = 0,7142 \cdot q_{CO} \tag{3}$$

де q_{CO} - вихід газу, дм³.

Потенційно газифікований кисень оксидів кремнію, алюмінію, заліза встановлювали за хімічним складом вихідного матеріалу шихти. За наявності всіх врахованих параметрів баланс кисню у вихідній шихті визначали за виразом, г/г шихти:

$$O_{ш} = (\gamma_{O/Si} SiO_2 + \gamma_{O/Fe} Fe_2O_3 + \gamma_{O/Al} Al_2O_3) \cdot 10^{-2} H_{ш} \tag{4}$$

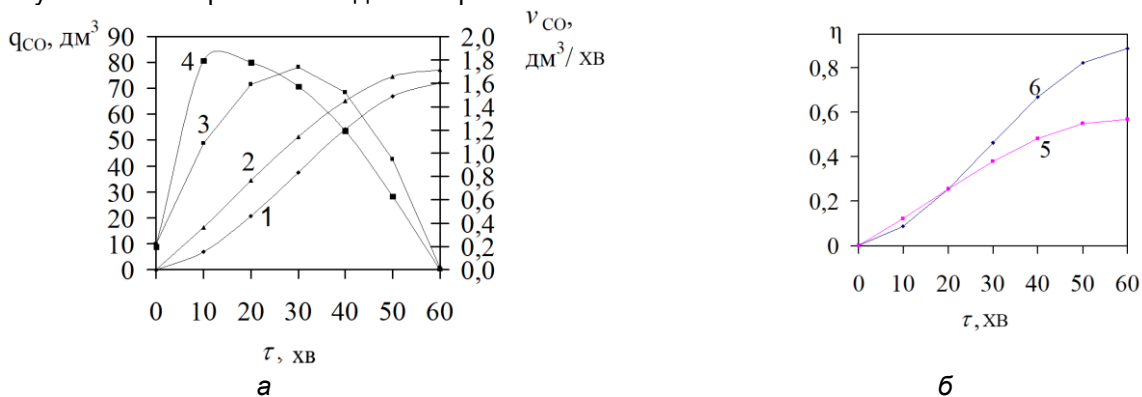
де γ – масові частки кисню у відповідному оксиді;

$H_{ш}$ - маса навішування шихти, г.

Ступінь відновлення шихти визначали за формулою:

$$\eta = \Delta O_{CO} / O_{\phi} \tag{5}$$

Результати експериментів подано на рис. 2



Мал. 2. Термодинамічні криві доновлення SiO₂ з вторинних матеріалів вуглецем: а – 1 і 2 – сумарна кількість CO, що виділився (відвальна шихта виробництва абразивного карбіду кремнію + графіт (1) і вуглецькарбідокремнієва суміш електродного виробництва + відвальна шихта виробництва абразивного карбіду кремнію; 3 та 4 – швидкість виділення CO при відновленні шихти №1 та №2 відповідно; б – 5 та 6 – ступінь відновлення шихти №1 та №2 відповідно

Отримані експериментальні дані математично опрацьовані з використанням обчислювальної

техніки. Залежність кількості виділеного СО від часу описуються виразом (для шихти №1):

$$q_{CO} = -0,000013\tau^3 + 0,066027\tau^2 + 16,6\tau + 577,7 \text{ (м}^3\text{/кг)} \cdot 10^{-6}$$

$$R^2 = 0,97.$$

Хімічний склад отриманого продукту за вираженням вільного вуглецю наступний, % мас.: 76,36 SiC, 6,3 SiO₂, 5,6 Al₂O₃, 2,9 Fe₂O₃, домішки - інше. Для шихти (№2), що складається з суміші вторинних матеріалів виробництва абразивного карбіду кремнію і електродного виробництва, кількість СО від часу описуються виразом:

$$q_{CO} = -0,000003\tau^3 + 0,008577\tau^2 + 68,3\tau - 2295,7 \text{ (м}^3\text{/кг)} \cdot 10^{-6}$$

$$R^2 = 0,98.$$

Хімічний склад отриманого продукту за вираженням вільного вуглецю наступний, % мас.: 66,7 SiC, 13,5 SiO₂, 1,6 Al₂O₃, 6,2 Fe₂O₃, домішки - інше. Отримані дослідні продукти відновлення за своїм хімічним складом близькі до аморфу, що містить % мас.: 70-85 SiC, 10-15 SiO₂, 0,5-1 Al₂O₃, 0,7-1,5 Fe₂O₃.

Таким чином, позитивні результати лабораторних досліджень показали, що відвальні матеріали електротермічних виробництв абразивного карбіду

кремнію та електродної продукції можуть використовуватися для отримання карбіду кремнію металургійної якості.

Висновки:

В результаті виконаних експериментів встановлено, що в шихті представленої сумішшю вуглецю карбідокремнієвої суміші електродного виробництва з відвальною шихтою виробництва абразивного карбіду кремнію початково міститься більша кількість SiC (22,3% проти 14,55%), при цьому втрата маси на 25% більше теоретичної свідчить про ульот кремнію у вигляді SiO_r, з чого випливає що процес карбідоутворення в даній шихті йде менш інтенсивно.

Показано, що отримані дослідні продукти відновлення за своїм хімічним складом близькі до аморфу і можуть бути використані при отриманні кремнію карбіду металургійної якості.

Reference

1. Boecker W.D. Silicon Carbide: From Acheson Invention to New Industrial Products / W.D. Boecker // Paper Fachberichte. - 1997. - №5. - P. 244-251.
2. I.V. Derevyanko, A.V. Zhadanos. Researching of thermophysical processes in Acheson furnace for the production of silicon carbide. Proceeding of The Fourteenth international ferroalloys congress INFACON XIV «Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry», Ukraine, Kiev, May 31-June 4, 2015, ISBN 978-617-696-339-4, KIEV, 2015 – Vol 2. pp 555-560. (<https://www.pyro.co.za/InfaconXIV/555-Derevyanko.pdf>)
3. Porada A.N. Elektrotermiya neorhanycheskykh materyalov / A.N. Porada, M.Y. Hasyk. - M.: Metallurhyia, 1990 - 232 s.
4. Kats Y.S. Osnovnyye zakonomernosty protsessa polucheniya karbyda kremnyia v promyshlennoi elektropre-chy soprotivleniya. – Trudy VNYASH. L.: 1975, s. 44-51. [Tekst]
5. Zubov V.L., Hasyk M.Y. Elektrometallurhyia ferrosylytsiya.- Dnepropetrovsk: Systemnye tekhnolohyy. 2002. - 704s.
6. Dereviianko I.V., Zhadanos O.V. Otsinka tekhnolohynoho rodovyshcha elektrotermichnoho vyrobnytstva karbidu kremniiu z metoiu vyluchenniia metalurhiinoho SiC i hrafitu - Materialy Pershoho naukovopraktychnoho semi-naru (10–14 lystopada 2014 r., m. Truskavets). Derzhavna komisiia Ukrainy po zapasakh korysnykh kopalyn (DKZ). – K.: DKZ, 2014.–s.150-154. (<https://dkz.gov.ua/files/33/%D0%A2%D1%80%D1%83%D1%81%D0%BA%D0%B0%D0%B2%D0%B5%D1%86%D1%8C%202014/152/%D0%9C%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D1%96%D0%B0%D0%BB%D0%B8%20%D1%81%D0%B5%D0%BC%D1%96%D0%BD%D0%B0%D1%80%D1%83.pdf#page=151>)

Надійшла до редколегії / Received by the editorial board: 01.09.2024
Прийнята до друку / Accepted for publication: 20.09.2024