

УДК: 621.793

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И КРУПНОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СВ-СИНТЕЗ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

О.Ю. Головченко^{1,2}, С.Б. Саматова^{1,2}, О.С. Байракова^{1,2}, Н.Ю. Головченко^{1,2}, С.Х. Акназаров^{1,2}

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан
sestager@mail.ru

Аннотация

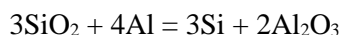
В данной работе приведены результаты исследования влияния крупности и количества восстановителя на полноту извлечения целевого продукта, на скорость СВС-процесса, а также подбор экспериментальным путем его количества и гранулометрического состава для достижения оптимальной скорости процесса получения сплава с высоким выходом кремния. Приведены результаты определения гранулометрического состава алюминия ситовым методом, его активность волюметрическим методом. Приведены результаты внепечной алюминотермической плавки с кварцевым песком и алюминием различной крупности с подогревающей и флюсующей добавками.

Ключевые слова: технический кремний, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминиевый порошок, кварцевый песок, скорость процесса горения, выход кремния

Введение

Алюминотермическое восстановление в оксидных системах относится к процессу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Исходным сырьем является смесь оксидов металлов с восстановителями (Al, Mg и т.д.). Как правило, продукты такого горения - различные тугоплавкие соединения.

Восстановление кремнезема внепечной алюминотермической плавкой протекает по реакции:



Так как алюминий имеет более высокое сродство к кислороду, чем кремний, то вероятно возможность восстановления кремния алюминием [3].

Актуальность использования алюминия в качестве восстановителя можно объяснить рядом преимуществ [2]:

- высокая восстановительная способность алюминия; несложное производство, хранение и использование алюминиевого порошка;

- относительно небольшие затраты на аппаратное оформление процесса и легкость моделирования промышленной плавки в экспериментальных условиях;

- высокое извлечение металлов в слиток и возможность промышленного использования алюминотермических шлаков.

На показатели внепечной плавки влияет такой фактор, как степень измельчения исходных материалов [4].

Практика производства внепечных алюминотермических сплавов показывает, что для трудно восстанавливаемых элементов, размер частиц оксидов не должен превышать 0,5 мм, а размер алюминиевого порошка выбирается в зависимости от крупности оксидов и условий проведения процесса [5].

Для достижения максимального развития восстановительных реакций размер восстановителя должен выбираться так, чтобы при смешивании всех исходных материалов в каждой из элементарной части шихты, компоненты обязательно находились в стехиометрическом соотношении.

Чем тоньше измельчены компоненты шихты, тем лучший контакт можно создать при перемешивании между частицами восстанавливаемого соединения и металла-восстановителя.

Как следствие, хороший контакт увеличивает скорость протекания реакции, обеспечит концентрированное выделение тепла в короткий промежуток времени и будет способствовать более полному использованию металла-восстановителя.

Тем не менее не всегда следует измельчать компоненты шихты как можно мельче.

Методы анализа

В ходе проведения работы был выполнен анализ порошка восстановителя на гранулометрический состав ситовым методом.

Ситовой анализ – единственный способ, позволяющий отделить друг от друга частицы разного размера. Сущность метода в том, что порошок алюминия просеивается на вибрационном стенде через ситовой анализатор, в котором сита с разным размером ячейки установлены последовательно друг над другом, сверху сита с наибольшей ячейкой к низу размер ячейки сита уменьшается. В результате можно определить размер частиц, отделить частицы разного размера друг от друга и вычислить соотношение частиц различной дисперсности. В экспериментах использовался алюминиевый порошок АПВ с активностью 99,05%. В результате были получены фракции крупностью: 0,08, 0,162, 0,315, 0,630 мм. В табл. 1 представлен гранулометрический состав алюминия используемый в экспериментах данной работы.

Таблица 1. Гранулометрический состав порошка алюминия после рассеивания

Крупность, мкм	
Алюминий	ПА-4
> 1,25	0,315 (7,8%)
1,25	0,162 (10,2%)
0,9	0,08-0,071 (82%)
0,63	-
0,315	-
0,163	-
0,08-0,071	-

Ситовым анализом оперативно и с минимальными техническими затратами получают информацию о гранулометрическом составе алюминия.

Однако данный вид анализа требует значительных временных затрат, поскольку после каждого просева необходимо вручную произвести подсчет и подготовить оборудование к следующей пробе [6].

Основные результаты

Исследование влияния количества восстановителя на скорость горения и выход кремния

При приготовлении шихты из кварцевого песка количество алюминия изменялось от 90% до 107% от теоретически необходимого. Количество алюминия при стехиометрическом соотношении компонентов составляет в шихте, %:

- ✓ вес шихты – 247,2 г (алюминий ПАВ);
- ✓ песок кварцевый 41,07;
- ✓ селитра 19,1;
- ✓ алюминий 34,64;
- ✓ плавиковый шпат 5,17.

Компоненты шихты взвешивали, тщательно перемешивали и засыпали в чугунный тигель, шихту уплотняли. Сверху размещали запал. После прохождения процесса и процедуры остывания, продукты реакции выгружали. Слиток отделяли от шлака и взвешивали.

Введение избытка алюминия приводит к увеличению скорости проплавления шихты, хотя избыток алюминия не участвует в восстановительных процессах и по существу является балластной добавкой [7].

Так как при увеличении количества алюминия в шихте растет поверхность соприкосновения реагентов и скорость их проплавления, расход тепла на участие в процессе определенного избытка восстановителя может компенсироваться уменьшением тепловых потерь вследствие сокращения времени плавки. Однако, при значительном превышении количества алюминия может наблюдаться снижение скорости проплавления шихты вследствие уменьшения удельной теплоты и температуры процесса.

Из таблицы 2 видно, как меняется скорость реакции и выход кремния при изменении количества алюминия в шихте.

При содержании алюминия 90% от расчетного содержания скорость горения составляет 6,86 г/с, увеличение количества приводит к увеличению скорости. Максимальная массовая скорость горения при содержании алюминия в шихте 103,2%. Дальнейшая добавка алюминия приводит к снижению скорости.

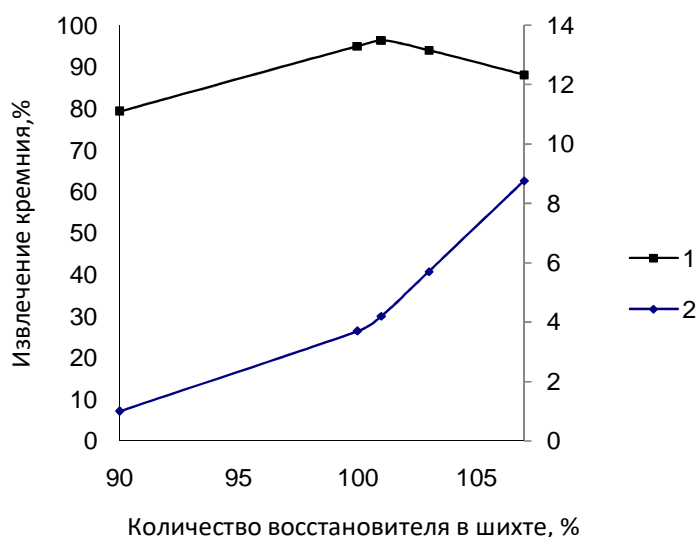
Анализ зависимости извлечения кремния и содержания алюминия в металле от количества восстановителя в шихте, рис. 1 показыва-

ет, что увеличение навески алюминия выше стехиометрического содержания, по результатам анализа полученного кремния, приводит к

возрастанию содержания остаточного алюминия в кремнии.

Таблица 2. Влияние количества алюминия в шихте на выход кремния и скорость процесса горения

Наименование компонента	Содержание компонента шихты, %	Скорость горения, г/с	Расчетный выход кремния, г	Практический вес кремния, г	Количество в шихте в % от теор.
кварц.песок селитра алюминий CaF ₂	41,48 19,4 34,64 5,17	9,24	32,04	30	100
кварц.песок селитра алюминий CaF ₂	40,32 20,01 34,37 5,3	11	32,04	30,9	101
кварц.песок селитра алюминий CaF ₂	41,25 18,56 35,1 5,11	12,0	32,04	29,61	103,2
кварц.песок селитра алюминий CaF ₂	40,98 18,44 36,45	7,9	32,04	27,26	107
кварц.песок селитра алюминий CaF ₂	42,86 19,29 32,49 5,36	6,86	32,04	25,4	90



1 – извлечение кремния; 2 – содержание алюминия в кремнии

Рис. 1. Зависимость выхода кремния, содержания алюминия в сплаве от количества восстановителя в шихте.

Переход избыточного алюминия в полученный кремний разбавляет металл, за счет чего снижается процентное содержание кремния в сплаве. Содержание алюминия выше 1,5% в металле не удовлетворяют требованиям стандарта. Содержание алюминия для разных марок технического кремния, %: 1,5;1,2; 0,8; 0,5.

Для исследуемой системы оптимальное содержание восстановителя, обеспечивающее высокий выход кремния и допустимое содержание алюминия в кремнии - стехиометрическое соотношение компонентов.

Исследование влияния крупности восстановителя на степень выхода кремния и скорость процесса получения технического кремния

Известно, что процесс восстановления ускоряется с измельчением компонентов шихты, т.е. по мере увеличения поверхности восстановителя [7].

При проведении восстановительной плавки с использованием порошка алюминия различной крупности может изменяться не только скорость проплавления шихты, но и выход металла.

При подборе степени измельчения компонентов шихты необходимо учитывать то, что величина зерна восстановителя определяет скорость осаждения восстанавливаемого металла, и применение мелких фракций алюминиевого порошка может являться причиной повышенных потерь в виде корольков, остающихся в шлаке [5].

Для определения влияния крупности восстановителя на степень извлечения кремния при внепечном алюминотермическом процессе использовался алюминиевый порошок АПВ. Порошок рассеивался на фракции крупностью: 0,08, 0,162, 0,315, 0,630; 0,06 мм, а крупность фракций кварцевого песка – 0,08, 0,120, 0,63 мм.

Тщательно перемешанные компоненты шихты засыпались в тигель, шихта уплотнялась, сверху размещался запал, состоящий из смеси магния и селитры. После прохождения процесса и остывания полученного продукта, производилась выгрузка. Слиток отделялся от шлака и взвешивался.

В таблице 3 приведены результаты экспериментов по влиянию крупности кремния на скорость процесса горения и выход кремния.

Кварц состоял из смеси фракций размера 0,63, 0,120 и 0,08 мкм.

Таблица 3. Влияние крупности восстановителя на выход кремния и скорость процесса горения

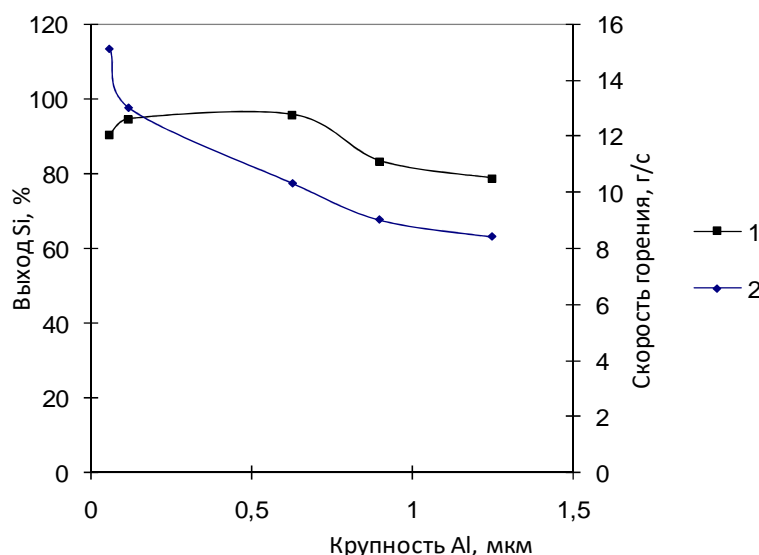
Фракция восстан., мкм	Шихта		Выход, г	Расчетный выход кремния, г	Скорость горения, г/сек
	компонент	вес, г			
0,08	кварц селитра Al CaF ₂	150 75 129,7 20	43,38	48,04	14,3
0,630	кварц селитра Al CaF ₂	150 75 129,7 20	45,94	48,04	10,3
0,120	кварц селитра Al CaF ₂	150 75 129,7 20	45,4	48,04	13,0
0,06	кварц селитра Al CaF ₂	150 75 129,7 20	43,33	48,04	15,1
0,90	кварц селитра Al CaF ₂	150 75 129,7 20	40	48,04	9,1
1,25	кварц селитра	150 75	37,8	48,04	8,4

	Al	129,7			
	CaF ₂	20			

Для определения оптимальных скоростных параметров процесса определялась скорость процесса. Максимальная скорость горения – 15,1 г/сек, наблюдалась при крупности восстановителя – 0,08 мкм. При крупности алюминия 0,120 мкм, скорость – 14,0 г/сек. При этой крупности восстановителя выход кремния составил 95,63-94,5 от рассчитанного. При увеличении крупности восстановителя скорость процесса и выход кремния снижился. На рисунке 2 приведена зависимость выхода

кремния и скорости горения от крупности алюминия.

При использовании алюминия крупностью меньше 0,08 скорость увеличивается, но выход сплава снижился, вероятно, причиной является то, что из-за большой скорости процесса, часть очень мелких корольков не успевает конденсироваться в слиток и остается в шлаке. Также снижение выхода возможно из-за выноса компонентов шихты.



1 – выход кремния; 2 – скорость горения

Рис. 2. Зависимость выхода кремния и скорости горения от крупности восстановителя.

Проведены эксперименты с кварцевым песком и алюминием различной крупности для подбора оптимального гранулометрического состава шихтовых материалов обеспечивающих максимального выхода кремния. При проведении алюминотермической плавки шихта состояла из 100 г кварцевого песка, 86,5 г алюминия, 50 г селитры и 20 г плавикового шпата. Процесс проводился в чугунном тигле. Крупность кварцевого песка варьировалась: 0,36 мм, 0,63 мм и 0,9 мм.

На рисунке 3 показана зависимость влияния гранулометрического состава кварцевого песка и алюминия на выход кремния.

В результате, согласно рис.3, максимальный выход кремния при крупности кварцевого песка 0,36 мм обеспечивается при использовании алюминия крупностью 0,3-0,4 мм, при крупности оксида 0,63 лучший результат наблюдается при алюминии крупностью 0,5-0,7 мм, а при размере частиц оксида 0,9 мм, при крупности алюминия 0,8-1,0 мм.

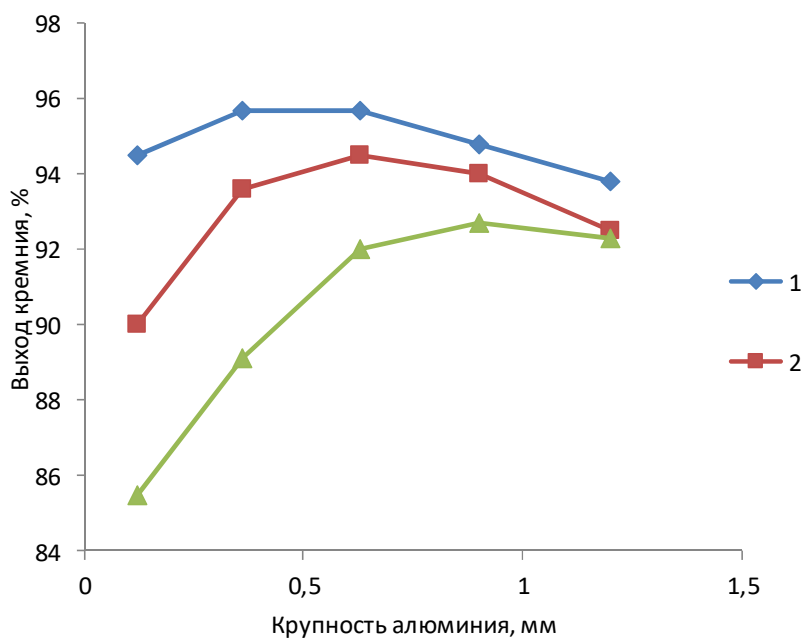
Во всех рассмотренных случаях максимальное развитие реакций наблюдается при применении составляющих одинаковой крупности. Эти условия влияют на выход металла при получении их из оксидов, температура плавления которых превышает температуру

плавления алюминия при внепечном алюминотермическом процессе.

Достаточно высокое извлечение кремния обеспечивается крупностью восстановителя до 0,9 мм. Учитывая, что по мере увеличения крупности алюминиевого порошка возрастает вероятность неполного использования его в ходе алюминотермических реакций, в качестве верхнего предела крупности алюминиевого порошка следует признать величину не более 10 мм. Нижний предел крупности 0,005 мм,

так как при использовании более мелких фракций после протекания реакций разделения металлического и шлаковых фаз становится не возможно.

Так как температура плавления оксида кремния (1500-1710 °С) значительно превышает температуру плавления алюминия (660 °С), то подбор гранулометрического состава шихтовых материалов при проведении внепечного алюминотермического процесса имеет важную роль.



Крупность кварцевого песка, мм: 1 – 0,36; 2 – 0,63; 3 – 0,9

Рис. 3. Влияние крупности алюминия и оксида кремния на выход кремния.

Заключение

Проведен анализ порошка алюминия на гранулометрический состав ситовым методом. В результате, после рассеивания, крупность порошка ПА-4 составила: 0,315 (7,8%); 0,162 (10,2%); 0,08-0,071 (82%). Определена активность алюминия волюметрическим методом: 99,05%.

При исследовании влияния количества алюминия на систему SiO₂-Al выявлено, что высокий выход кремния и допустимое содержание алюминия в кремнии обеспечивается при стехиометрическом соотношении компонентов (с учетом коэффициентов). А максимальная массовая скорость горения достигается при содержании алюминия в шихте 103,2 % от теоретического значения.

При изучении влияния крупности восстановителя определена максимальная скорость горения равная 15,1 г/сек при крупности восстановителя – 0,08 мкм, а максимальный выход технического кремния был достигнут при крупности кварцевого песка 0,36 мм с использованием алюминия крупностью 0,3-0,4 мм.

Литература

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез// Физическая химия, современные проблемы. - М.: Химия, 1983.
2. Толстогузов Н.В. Сталь. - 1994, № 6, - с. 44-48.

3. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.

4. Боголюбов В.А. Физико-химические основы металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1964. – С. 72-76.

5. Плинер Ю.Л. и др. Влияние крупности компонентов на протекание внепечного алюминотермического процесса //Труды Челябинского НИИМ. – Челябинск, 1963. – С. 84-88.

6. С.В. Наумов. Современные методы определения гранулометрического состава порошкообразных компонентов сварочных материалов // Пермский нац. исследовательский политехнический университет. – Пермь, 2012. – С. 76-83.

7. Подергин В.А. Металлотермические системы. – М.: Металлургия, 1972. – 189 с.

ABOUT INFLUENCE OF THE QUANTITY AND THE SIZE OF REDUCING AGENT ON THE PARAMETERS DETERMINING SH-SYNTHESIS OF TECHNICAL SILICON

O.Y. Golovchenko, S.B.Samatova, O.S. Bayrakova, N.Y. Golovchenko, S.Kh. Aknazarov

Al-Farabi Kazakh National University, Institute of Combustion Problems, sestager@mail.ru

Abstract

In that working shows results of the research about effect of the size and quantity of the reducing agent on the completeness of the extraction of the desired product, on the speed of the SHS process, as well as the selection by experiment of its quantity and granulometric composition to achieve the optimum speed of the process for obtaining an alloy with a high yield of silicon. Shows results of the determination of the granulometric composition of aluminum by the sieve method, its activity by a volumetric method. Shows results of out-of-furnace aluminothermic melting with quartz sand and aluminum of various sizes with heating and fluxing additives.

Key words: technological silicon, self-propagating high temperature synthesis, aluminum powder, quartz sand, the rate of combustion, the yield of silicon.

ТЕХНИКАЛЫҚ КРЕМНИЙДІҢ ӨЖ-СИНТЕЗІН АНЫҚТАУШЫ ПАРАМЕТРЛЕРІНЕ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШТЫҢ МӨЛШЕРІ МЕН ІРІЛІГІНІҢ ӘСЕРІ

Головченко О.Ю., Саматова С.Б., Байракова О.С., Головченко Н.Ю., Акназаров С.Х.

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жану мәселелері институты, sestager@mail.ru

Аннотация

Бұл жұмыста мақсатты өнім алу толықтылығына тотықсыздандырғыштың ірілігі мен мөлшерінің әсері және ӨЖС үрдісінің жылдамдығы, сонымен қатар кремнийдің шығымы жоғарғы балқыма алу процесінің оңтайлы жылдамдығына қол жеткізуде оның мөлшері мен гранулометриялық құрамын экспериментальды түрде талдау нәтижелері келтірілген. Алюминийдің гранулометрлік құрамы електі және активтілігі әдістермен анықталынды. Қыздырғыш және флюсты қапаларды қолдана отырып кварцты құм мен түрлі іріліктегі алюминиймен пештен тыс алюминотермиялық балқыту қорытындылары келтірілген.

Кілт сөздер: техникалық кремний, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез, алюминийлі ұнтақ, кварцты құм, жану процесінің жылуы, кремнийдің шығымы.