

УДК 544.4; 666.122.2

РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СВС

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

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби,

Институт проблем горения МОН РК

Казахстан, Алматы, Богенбай батыра 172, teya86@mail.ru

Аннотация

В данной статье рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс металлотермии и определяющие возможность их осуществления (величина удельного теплового эффекта и температура процесса). Аллюминотермическое восстановление металлов из их оксидов может быть осуществлено без применения внешнего источника тепла. Теплота образования оксида алюминия при данной температуре - это величина постоянная и конечный тепловой эффект аллюминотермического восстановления зависит от теплот восстанавливаемых оксидов. Определялась температура горения реагирующих шихтовых материалов. Измерялась температура горения экзотермической смеси SiO_2 -Al термпарным способом. Проведен расчет температуры процесса восстановления оксида кремния в адиабатическом режиме, при условии прохождения реакции в стандартных условиях.

Ключевые слова: кремний, металлотермия, экзотермическая реакция, фазоразделение

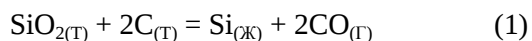
Введение

Извлечение восстанавливаемого металла из концентратов и руд является одним из важнейших технико-экономических показателей процесса. Степень извлечения целевого элемента из оксидов зависит от целого ряда физико-химических факторов: температурных условий плавки, скорости плавления шихты, давления, полноты протекания диффузионных процессов.

Методика эксперимента

Основными способами получения металлов и их сплавов из оксидов является карбометрический и металлотермический, включающий в себя восстановление оксидов металлов восстановителями имеющими большее сродство к кислороду, чем восстанавливаемый металл [1,2].

Карбометрический способ получения технического кремния является основным. Кремний получают восстановлением расплава SiO_2 углеродом в электродуговых печах при температуре 1500-1800⁰С. Процесс восстановления описывается уравнением:



Реакция восстановления эндотермическая и требует больших затрат энергии. ΔG в интервале температур 1700-2000 К является положительной величиной.

Используя уравнения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{1700-2000} = 709870 - 365,44T \text{ Дж/моль}, \quad (2)$$

$$\Delta G_{2000-2700} = 683470 - 352,42T \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

константа равновесия может быть найдена из уравнений:

$$\lg K_{1700-2000} = -37070/T + 19,08$$

$$\lg K_{2000-2700} = -35690/T + 18,40$$

Для расчета ΔG и K брались стандартные величины ΔH и ΔS . Из выше приведенных формул видно, что реакция восстановления оксида кремния и углерода типичная эндотермическая реакция. Реакция восстановления кремния будет возможна, когда ΔG станет отрицательной [3,4].

Однако, кроме реакции восстановления SiO_2 до кремния возможны реакции восстановления кремнезема до карбида кремния. Эта реакция с термодинамической точки зрения при определенных условиях может быть значительно большее развитие, по сравнению с реакцией восстановления до чистого кремния [4].

В области высоких температур возможно образование монооксида кремния SiO , ко-

торый является более трудновосстановимым оксидом, что приводит к его переводу в шлак или при испарении взаимодействовать с углеродом с образованием карбидов [3]. Все эти факторы влияют на степень извлечения кремния.

К используемым в производстве карбо-метрического способа восстановителям предъявляются жесткие требования.

К основным типам восстановителей относятся: древесный уголь (березовый, сосновый) с содержанием твердого углерода до 80 %, не более 4 % золы; нефтекокс с содержанием твердого углерода до 96 % и не более 0,6 % остальное летучее; каменный уголь с содержанием углерода до 86 % [5].

Шихтовые материалы подготавливаются, тщательно перемешиваются и загружаются в печь. Основным агрегатом для выплавки технического кремния является дуговая рудотермическая одно-трехфазная электропечь мощность от 8 до 25 МВА. Подача электроэнергии в рабочее пространство печи осуществляется с помощью одного, двух или трех электродов, выполненных из графита. Выпуск кремния осуществляется через метку.

В зависимости от исходного сырья степень извлечения кремния до 80 % [3].

Эта технология высокоэнергоемкая, длительная и требует существенных затрат на оснащение оборудованием.

Существует магнийтермический способ получения кремния по реакции [6]:



где X – процентное содержание первого соединения в шихте;

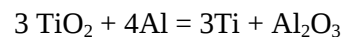
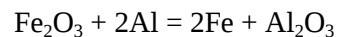
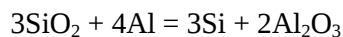
Q_1 – удельный тепловой эффект при восстановлении первого соединения в шихте;

Q_2 – удельный тепловой эффект при восстановлении второго соединения в шихте.

Результаты и их обсуждение

Расчет удельного теплового эффекта восстановления кварцита с содержанием SiO_2 - 98,1%, Fe_2O_3 - 0,50 %, TiO_2 - 0,05% осуществляется следующим образом.

Определяется теплота образования всех продуктов реакции:



Теплота образования продуктов реакции для реакции восстановления кремния:

$$2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 409 = 818 \text{ ккал/г-моль}$$

$$3\Delta H_{\text{SiO}_2} = 3 \cdot 206,0,981 = 605,64 \text{ ккал/г-моль}$$

$$Q_1 = 818 - 605,64 = 212,36 \text{ ккал/г-моль}$$

Для реакции восстановления железа:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 409 = 818 \text{ ккал/г-моль}$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 363,6 \text{ ккал/г-моль}$$

$$Q_2 = (881 - 363,6) \cdot 0,5 = 258,7 \text{ ккал/г-моль}$$

Для титана:

$$2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 409 = 818 \text{ ккал/г-моль}$$

$$3\Delta H_{\text{TiO}_2} = 3 \cdot 207,2 = 621,9 \text{ ккал/г-моль}$$

$$Q_3 = (881 - 621,9) \cdot 0,05 = 8,905 \text{ ккал/г-моль}$$

Сумма теплот образования 223782 кал

Сумма молекулярных масс 205,9 г

Удельный тепловой эффект реакции:

$$Q = \frac{223782}{205,9} = 1086,8 \frac{\text{ккал}}{\text{г}} \text{ или } 1086,8 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$$

Помимо удельного теплового эффекта огромную роль играет температура, при которой протекает процесс металлотермии.

Этот фактор является вторым определяющим, ибо с ним связана та или иная степень диссоциации восстанавливаемого соединения и, следовательно, скорость и полнота восстановления.

Температурный фактор тесно связан с удельным тепловым эффектом, чем выше удельный тепловой эффект, тем выше температура металлотермического процесса. Температура при проведении металлотермического процесса должна соответствовать полному расплавлению продуктов плавки и их перегреву.

Фактор температуры особо важен для тугоплавких металлов, которые дают весьма устойчивые соединения низшей валентности (TiO, SiO), которые в процессе плавки не восстанавливаются до металла, а переходят в шлак, что значительно снижает степень их извлечения.

Проведен расчет температуры процесса восстановления оксида кремния в адиабатическом режиме, когда реакция проходит в стандартных условиях, температура при которой $\Delta G^0 = 0$ или $\lg K_p = 0$.

Адиабатическая температура процесса может быть найдена из уравнения:

$$\lg K_p = 0 = \frac{\Delta M}{T_{ад} P} + \Delta N \quad (7)$$

$$T_{ад} P = \frac{-\Delta M}{\Delta N}, \quad (8)$$

где ΔM и ΔN функции значений энтальпии и энтропии и определяются из таблицы 1 [8].

Суммарное значение ΔM и ΔN для всех участников реакции: $\Delta M = 51742$, $\Delta N = -25,8630$, основываясь на этих значениях, определяется адиабатическая температура процесса:

$$T_{ад} P = \frac{-51742}{-25,8630} = 2001,3 \text{ K или } 1725^\circ \text{C}$$

Так при расчете не учитываются различные факторы:

- изменение теплоемкости;
- испарение реагирующих веществ;
- изменение константы равновесия от температуры и др.

Ввиду этого не отражается главная зависимость температуры процесса от теплового эффекта металлотермического процесса.

Температуру металлотермического процесса можно определить двумя способами:

- непосредственным измерением
- расчетным путем.

Для определения температуры процесса в СВС-металлургии пользуются двумя способами: термопарным и с использованием пирометров. Термопарный способ пригоден для измерения температуры до 2500°C с помощью вольфрамо-рениевых термопар. Пирометрический способ дает возможность измерить температуру для процессов с температурой выше $2300\text{--}2500^\circ \text{C}$.

В проводимой работе температура горения экзотермической смеси $\text{SiO}_2\text{--Al}$ измерялась термопарным способом. В экспериментах использовался чистый оксид кремния.

Для проведения экспериментов исходные компоненты шихты (диоксид кремния и алюминиевый порошок ПА-4) просеивались через сито с ячейками $0,09 \text{ мм}$. Порошки использовались в стехиометрическом соотношении и с различным количеством восстановителя, а также тщательно перемешивались. Для определения температуры горения готовились цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 30 мм методом прессования. Предварительно шихта слегка увлажнялась. Прессование проводилось на гидравлическом прессе при давлении 2 МПа . Образцы просушивались на воздухе в течение 48 часов , а затем в сушильном шкафу до остаточной влажности 1% при температуре 60°C . Образцы готовились с различным количеством восстановителя от 50% до 200% от стехиометрического соотношения.

Для определения температуры горения в образцах делались отверстия в верхней плоскости и в них размещались вольфрамо-рениевые термопары диаметром 100 мкм . Так как система $\text{SiO}_2\text{--Al}$ невысоко экзотермична, эксперименты проводились в печи для прогрева образца по всей массе. Образцы помещались в вертикальный реактор, к крышке которого приделана площадка для размещения образцов, в крышке реактора имеются отверстия для вывода термопар и спирали для поджига.

На рисунке 1 приведена зависимость температуры горения системы $\text{SiO}_2\text{--Al}$ в зависимости от содержания восстановителя в шихте.

Для определения температуры горения концы термопары подсоединялись к семиканальному шлейфовому осциллографу. Скорость протяжки бумаги $0,5 \text{ см/мин}$. Реактор разогревался до 950°C . При горении смеси с пониженным и повышенным содержанием алюминия печь разогревалась до 1100°C для инициирования процесса горения. При закрытии реактора крышкой образец помещался в зону нагрева. Максимальная температура горения изотермической смеси наблюдается при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте, и составляет 1700°C . Недостаток и избыток алюминия снижают температуру горения.

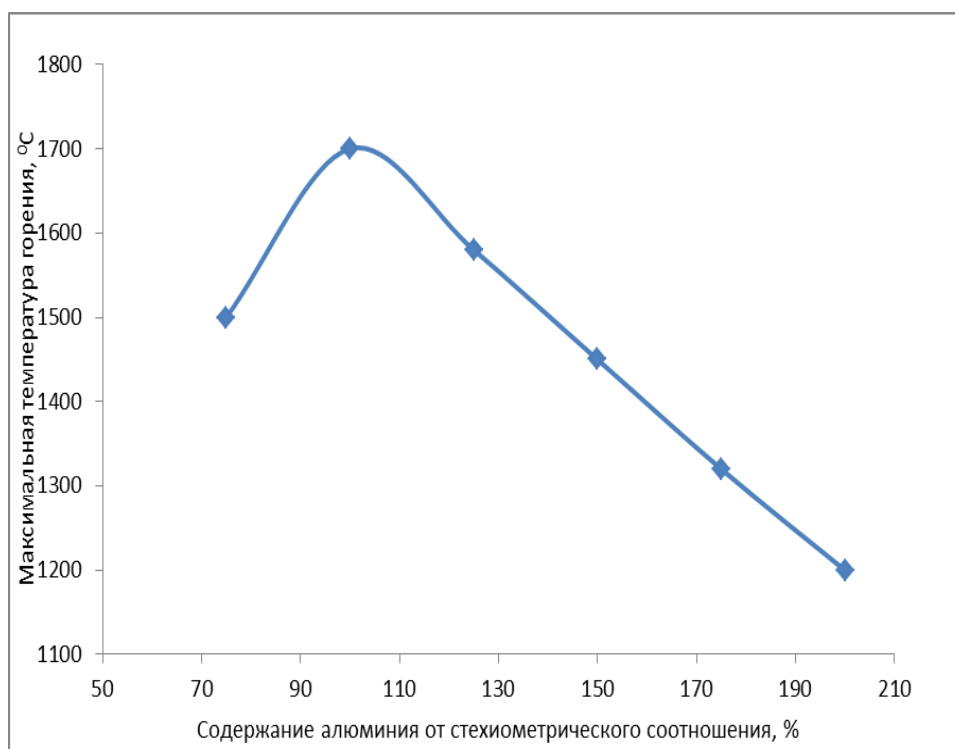


Рис. 1 – Зависимость температуры горения от количества алюминия в шихте

Температурные пределы горения системы 1120-1700 °C. Максимальная температура 1700 °C, что указывает на условия синтеза в волне горения приближенные к расчетным, адиабатическим.

Превышение температуры горения и границы плавления алюминия означает, что в реакцию алюминий вступает в расплавленном состоянии. Для СВС-систем, в которых один из компонентов вступает в реакцию синтеза в виде расплава, экспериментально установлено, что расплав под действием капиллярных сил растекается по поверхности частиц компонента, находящегося в твердом состоянии. Это явление носит название капиллярного растекания [9]. Учет капиллярного растекания приводит к пониманию того, что движущей силой СВС в системах с участием SiO₂ и алюминия является взаимодействием твердых тел оксида кремния ($T_{\text{плав}}$ кремния составляет 1713 °C [10]) с расплавом алюминия.

Выводы

Анализ образцов показал, что при температурах 1600-1700 °C реакция произошла до конца с образованием фаз муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Al_4Si_3 и незначительного содержания кремния. При более низких температурах процесса прогоревший образец состоял из

фаз муллита, непрореагировавшего оксида кремния и следы алюминия. Анализ проводился рентгенофазовым методом.

Развивающаяся температура в результате экзотермической реакции недостаточна для плавления оксида кремния. Выделяющаяся теплота не обеспечивает условия для прохождения реакции до образования чистого кремния. Даже предварительный прогрев шихты до 900 °C не увеличил термичность шихт и не способствовал образованию целевого элемента. Из этого следует, что необходимо использовать подогревающие добавки.

Литература

- 1 Аллюминотермия. Под ред Лякишева Н.П. М.: 1978. - 424 с.
- 2 Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1972. - 189 с.
- 3 Архипов С.В., Тулицын А.А., Кашков М.М., Рум Е.А., Седых И.М. Технология выплавки технического кремния. Иркутск: ЗАО «Кремний». 1989. – 244 с.
- 4 Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. М.: 1999. - 427 с.
- 5 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного син-

теза материала. М.: Машиностроение 2007. - 214с.

6 Merzkanov A.G. Self-propagation high-temperature synthesis: twenty years of search and flindius// Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials. - 1990. - Р. 1-54

7 Мурач Н.Н., Верашин У.Д. Внепечная металлотормия. М.: Металлургия. - 1956. - 96с.

8 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черно-

головка. Под ред. А.Е.Сычева. Черноголовка. - 2001. - 432 с.

9 Евстигнеев В.В., Азиз З.Г., Гумиров М.А. Исследование тонкой тепловой структуры фронта горения СВС в системе Ni-Al Сб. АиГТУ. - 2001. - С. 37-101

10 Мержанов А.Г., Боровицкая И.П. Юхвид в.И. и др. Новые методы получения высокотемпературных материалов на основе горения. М.: Наука. - 1981. - 112 с.

CALCULATION OF ADIABATIC TEMPERATURE OF OBTAINING TECHNICAL SILICON BY SHS

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

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

Institute of Combustion Problems MES of the RK

Kazakhstan, Almaty, Bogenbai Batyr st. 172, teya86@mail.ru

Abstract

This article describes the major factors affecting the process metallothermy and determine the possibility of their implementation (the value of the specific heat effect and the process temperature). Aluminothermic reduction of metals from their oxides may be effected without the use of an external heat source. The heat of formation of aluminum oxide at a given temperature is a constant and the final thermal effect aluminothermic reduction depends on the heat of reducible oxides. Determines the temperature of combustion reactants charge materials. The combustion temperature of the exothermic mixture of SiO_2 -Al measured by a thermocouple way. The calculation of the temperature recovery process silica in the adiabatic mode provided the reaction under standard conditions.

Keywords: silicon, metallothermy, an exothermic reaction, phase separation

АДИАБАТАЛЫҚ ТЕМПЕРАТУРА ЕСЕПТЕУ ӨЖС ТЕХНИКАЛЫҚ КРЕМНИЙДІ АЛУ

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

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Қазақстан, Алматы

Жану Проблемалары ҚР БҒМ Институты

Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр к-сі 172, teya86@mail.ru

Аннотация

Бұл мақалада металлотормия процесі әсер ететін негізгі факторларды сипаттайды және оларды іске асыру (нақты жылу әсері және технологиялық температура мәні) мүмкіндігін анықтайды. Олардың оксидтері бастап металдарды алюминий қысқарту сыртқы жылу көзінен қолданбай жүзеге асырылуы мүмкін. Берілген температурада алюминий оксидінің қалыптастыру жылу - тұрақты болып табылады және қорытынды жылу әсері алюминий қысқарту келтіріп тотықтарының жылу байланысты. Жану реакциялық қоспаны температурасын анықтайды. Бұл реагенттер зарядтау материалдар жану температурасын анықталды. SiO_2 -Al термопары экзотермиялық қоспасының жану температурасы жолын өлшенеді. Стандартты жағдайында реакция бойынша температура қалпына келтіру процесі кремний адиабаталық есептеу.

Түйінді сөздер: кремний, металлотормия, экзотермиялық реакция, фазалық бөлу