

Дослідження процесу термічної переробки відходів карборунду в сонячній печі

В. В. Пасічний, С. О. Остапенко, М. І. Даниленко

Експериментально доведено можливість термічної переробки в сонячних печах промислових відходів карборунду з отриманням нанодисперсного порошку діоксиду кремнію SiO_2 підвищеної чистоти. Визначено деякі фізико-хімічні характеристики продукту переробки.

Ключові слова: промислові відходи, переробка, карборунд, конденсація, нанодисперсний порошок, діоксид кремнію, сонячна піч.

Вступ

Пошук нетрадиційних енерго- і ресурсозберігаючих технологій переробки промислових відходів є актуальною задачею матеріалознавців. Дослідження, проведені в останні роки в Інституті проблем матеріалознавства НАН України, підтвердили можливість технічного здійснення таких процесів з використанням відновлювальної екологічно нешкідливої і хімічно чистої концентрованої сонячної енергії у вигляді високотемпературних геліоустановок (сонячних печей).

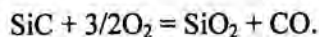
Мета даної роботи — провести оцінку можливості отримання в сонячних печах дисперсного діоксиду кремнію підвищеної чистоти термічною переробкою промислових відходів, а саме відходів карборунду; напрацювати масу продуктів переробки у кількості, необхідній для подальшого вивчення їх фізико-хімічних властивостей і перспектив технологічного використання.

Кремній є одним з найбільш розповсюджених в земній корі з'єднань і займає друге місце після кисню. Не менш широке розповсюдження має діоксид кремнію в господарській та промисловій діяльності людей. Карбід кремнію SiC (карборунд) та вироби з нього мають досить широке застосування в промисловості. Зокрема, використовують високотемпературні вогнетриви з карборунду в ракетно-космічній техніці, абразиви — в машинобудуванні, в металургії та матеріалознавстві — як стрижні опору (силіт, глобар), тиглі для плавки металів та інше [1]. Тож і кількість відходів має бути значною.

У вільному вигляді в природі кремній не зустрічається, тому отримують його звичайно відновленням SiO_2 [1]. Останнім часом все більше зростає попит на високочисті як кремній, так і його діоксид. Кремній є дуже важливим напівпровідниковим матеріалом, діоксид — сировина для його отримання та застосування в багатьох інших галузях, зокрема при розробці новітніх керамічних та інших різноманітних матеріалів. Особлива увага дослідників-матеріалознавців приділяється нанорозмірним порошкам SiO_2 . Використання хімічно чистої відновлюваної концентрованої сонячної енергії в технологічних процесах отримання таких порошків могло б бути дуже корисним хоча б на підготовчих стадіях.

Основою для постановки таких досліджень були наступні аргументи. Відомо, що майже всі речовини на основі діоксиду кремнію досить прозорі в оптичному діапазоні сонячного випромінювання і тому ефективність дії такого джерела енергії для їх нагріву досить низька. Досвід авторів даної роботи засвідчив, що нагріти чистий кварц в сонячній печі до температури плавлення і випаровування вкрай складно, а часто і неможливо. З цієї причини перевагу повинні мати мало прозорі матеріали з високим складом кремнію. Крім того, в зразках матеріалів та речовин, обраних для експериментів, як правило, використовували кремній, попередньо в певній мірі очищений від природних забруднень і домішок. Це забезпечувало отримання в результаті термічної переробки відходів продукт більш високої чистоти, оскільки променевий нагрів є високочистим джерелом нагріву, а високі температури процесу переробки сприяють видаленню (випаровуванню) низькотемпературних домішок.

Фізико-хімічні властивості карборунду привертають увагу до нього, як до матеріалу, перспективного з точки зору отримання дисперсного порошку SiO_2 . При нагріві на повітрі карборунд починає окиснюватись вже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ процес іде вже досить енергійно [1] по реакції



Оскільки CO повинен видалятися як газова фаза, слід очікувати одержання досить продуктивного процесу переробки відходів карборунду в умовах концентрованого сонячного нагріву. Безумовно, хімічна чистота оксиду кремнію залежить від наявності домішок. Але в кожному випадку є способи обмеження їх присутності в кінцевому продукті термічної переробки матеріалу відходів, зокрема роздільним уловлюванням конденсованої твердої фази різної маси при використанні концентрованого променевого нагріву до температур випаровування інгредієнтів матеріалу.

Методика, результати дослідження та їх обговорення

В даній роботі в експериментах використано відходи карборундових стрижнів (нагрівачів) у вигляді уламків довжиною ~ 100 мм та діаметром $12,4 \pm 0,2$ мм. Нагрів зразків здійснювали спочатку в сонячній печі СГУ-1 (діаметр дзеркала 1,5 м, теоретична фокальна пляма ϕ 6 мм). Однак процес перетворення матеріалу протікав надто повільно з дуже нерівномірним руйнуванням поверхні зразка внаслідок невідповідності розмірів діаметрів зразка і фокальної плями дзеркала — концентратора сонячного світла. Застосування сканування робочої поверхні променевим потоком призводить до зниження інтенсивності процесу, оскільки в таких випадках збільшується загальний перехідний період локального нагріву матеріалу від існуючої температури до робочого рівня, а саме окиснення і випаровування оксидів. Одночасно частина робочої поверхні разом з переміщенням променевого потоку дещо охолоджується, щоб з його поверненням знову певний час нагріватись до необхідної температури.

Основні експерименти проведено на установці СГУ-3 з концентратором ϕ 2 м. Хоча теоретична фокальна пляма дзеркала дорівнює 8,6 мм, в певних випадках цілком допустима робота із зразками ϕ 10—12 мм. Схема експериментів — традиційна, розроблена і випробувана впродовж

декількох останніх років [2]: нагрів зразка до температури окиснення і випаровування оксидів, відсмоктування парів за допомогою пылососу та уловлювання їх конденсату в системі з двох пасток — металічної лабіринтового і тканинного типів. Кожен зразок заміряли і зважували перед початком експерименту та після нагріву. Продукти термічного перетворення матеріалу, накопичені в пастках, також старанно зважували після одноразового нагріву або після декількох однотипових експериментів (в залежності від маси отриманих продуктів). В процесі експериментів вимірювали нормальну сонячну радіацію та в залежності від неї — теплову потужність установки (кількість тепла, підведеного до поверхні зразка). Відповідну атестацію теплових характеристик концентратора проводили попередніми калориметричними вимірюваннями. Регулювання теплової потужності установки здійснювали по методу перекриття падаючого сонячного випромінювання за допомогою екранів типу жалюзі. Тривалість нагріву фіксували за допомогою секундоміру.

В процесі експериментів матеріал руйнується з утворенням активного виділення газових продуктів окиснення у вигляді диму та відносно невеликої кількості киплячого на поверхні розплаву оксидів. Спостерігаються також окремі викиди іскри. Завдяки великій концентрації променевого потоку і безінерційного (миттєвого) підводу його до поверхні зразка термічне перетворення матеріалу починається вже з перших секунд нагріву. Після завершення нагріву і охолодження візуальний огляд зразка і продуктів, що накопичилися у пастках та патрубку між зразком і першою пасткою, показав наступне.

1. Зразок в залежності від рівня теплової потужності дещо змінює профіль робочої частини, про що буде викладено далі. В усіх випадках центральна поверхня нагріву має шорсткий чистий від розплаву вигляд сірого з білими вкрапленнями кольору оксидів кремнію. По периферії чистої поверхні, на якій, вочевидь, відбувається видалення оксидів в режимі, близькому до сублімації, спостерігається невелика зона оплавлених склоподібних оксидів. При високому рівні теплової потужності чиста зона охоплює і бокову поверхню кільцем шириною 2—3 мм, нижче якого — кільце із плівки розплаву шириною до 4 мм. В зоні розплаву накопичується невелика кількість шлакоподібної маси, що легко видаляється з поверхні зразка. Чим менше тепловий потік, тим більше шлаку, до складу якого входять різновиди оксидів кремнію, мікрозалишки неокисненого карборунду та, вочевидь, хімічні з'єднання оксиду кремнію з домішками (заліза, кальцію та ін.), що завжди присутні у матеріалах технічного рівня чистоти. В окремих випадках спостерігались краплі різноколірного (від чистого прозорого до чорного) склоподібного розплаву розміром 4—6 мм і більше.

2. Найбільша маса продукту, одержаного в результаті експериментів, накопичувалась в тканинній пастці і мала вигляд дисперсного білого, як крейда, порошку, характерного для конденсованої фази.

3. В лабіринтовій пастці і патрубку основним продуктом, що накопичувався, був, як і в тканинному мішку, дисперсний порошок, на вигляд — з ледь помітним сірим із зеленим відтінком, але з домішками у невеликій кількості елементів шлаку, таких як частинки розплаву та скляні волокна діаметром 0,1—0,2 мм і довжиною до 2—3 см.

Експериментальні дані залежності лінійної та масової швидкостей винесення (руйнування) матеріалу зразків наведено на рис. 1. Звертає на себе увагу досить значний розкид даних, що пояснюється неконтрольованими процесами утворення плівки розплаву, яка може відбивати випромінювання та дещо блокувати доступ тепла до основи зразка. Також не можна передбачити окремі викиди з робочої поверхні мікрочастинок і т. п. Крім того, зауважимо наступне. Хоча розмірності лінійної і масової швидкостей різні, слід було б очікувати подібність розміщення їх даних відносно одне одного. Однак при тепловій потужності $\sim 1,2$ кВт залежність змінюється: при менших потужностях лінійна швидкість перевищує масову, при більших — навпаки. Це пояснюється тим, що при недостатній потужності спостерігається більша швидкість винесення маси з центральної частини зразка з утворенням деякого прогину вглиб робочої поверхні і відставанням периферійної частини. При збільшенні теплової потужності робоча (торцева) частина зразка прогривається інтенсивніше, особливо в радіальному (периферійному) напрямку. В цьому випадку поверхня, що окиснюється, збільшується за рахунок бокової складової. Зразок набуває вигляду, близького до півсфери, і, як результат, швидкість масового винесення перевищує лінійну (у відносному порівнянні).

З метою оцінки ефективності переробки відходів карборундових виробів виділено три експерименти, виконані приблизно в однакових умовах. Для зменшення втрат продуктів переробки в процесі очищення пасток цю процедуру виконали один раз після завершення третього експерименту. В результаті вимірювання зміни лінійних розмірів і зважування зразків після кожного експерименту, а також визначення сумарної маси кожного виду продуктів переробки, що накопичувались в двох пастках і патрубку, отримано такі характеристики процесу:

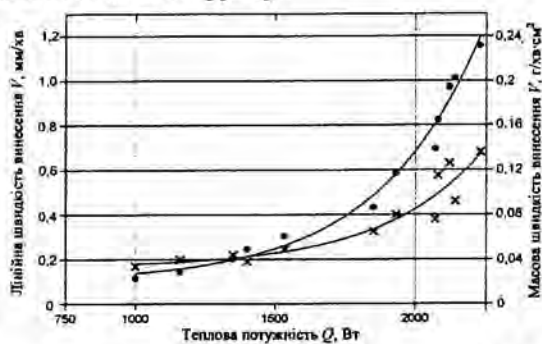
сумарна маса винесення матеріалу за 65 хв нагріву, визначена як різниця між початковою і кінцевою масою зразків, дорівнює 12,085 г при зменшенні довжини зразків на 36,6 мм, що відповідає середнім показникам лінійної і масової швидкостей винесення відповідно 0,563 мм/хв та 0,154 г/хв·см²;

сумарна маса отриманих в пастках продуктів переробки карборунду дорівнює 6,142 г, що складає 50,8% від маси винесеного матеріалу;

отримана маса продуктів між собою співвідноситься наступним чином: 70% — порошок із тканинного мішка, 12,4% — конденсований порошок із лабіринтової пастки, 1,4% — такий же порошок із патрубка, 16,2% — шлакоподібний продукт, знятий з поверхні зразків та відсіяний з продуктів, що були в лабіринтовій пастці та патрубка.

Таким чином, 83,8% отриманих продуктів переробки — це високоякісний дисперсний порошок — конденсат

Рис. 1. Залежність лінійної (●) та масової (x) швидкостей винесення карборунду від теплової потужності сонячної печі.



парів оксидів кремнію. З цієї маси 13,8% — порошок з лабіринту та патрубку може мати невеликі домішки силіцидів металів, які можуть в мікродозах супроводжувати вихідну сировину. Як показав попередній досвід, пари більш важких хімічних з'єднань, конденсуючись, осідають в ближній пастці. Для з'ясування цього питання потрібно провести додаткові дослідження.

Слід звернути увагу на те, що тільки 50,8% зруйнованого і винесеного матеріалу отримано як продукти термічної переробки відходів карборунду, решта 49,2% (5,943 г) — зникла. Значна частина втрат піддається розрахунку — це вуглець, який в результаті окиснення видаляється у вигляді чадного газу. Якщо припустити ідеальну хімічну чистоту карборундових відходів, то втрата маси за рахунок окиснення вуглецю легко вираховується: вона складає 30% (3,63 г). Таким чином, врахована частина винесеної маси склала 80,8%. Невраховані втрати становлять 19,2%, що є досить високим відсотком. Ці втрати можна поділити на дві частини: більшу з них можна віднести на недосконалість системи відсмоктування парів оксидів, меншу — на неконтрольовані викиди частинок матеріалу з поверхні зразка, про що вже згадувалось раніше. Деяку корекцію співвідношення отриманих продуктів переробки і втрат можна зробити при наявності точного хімічного складу відходів.

На рис. 2 показано рентгенівську дифрактограму конденсованого порошку, отриманого з тканинної пастки в результаті термічної переробки карборундових стрижнів. Їх морфологія і хімічний склад окремих частинок показані на рис. 3*. Рентгенофазовий аналіз конденсованого продукту проводили з використанням установки ДРОН-3 в CoK_{α} -випромінюванні та фільтрації Co . Дифрактограма (рис. 2) свідчить про наявність рентгеноаморфної фази, вочевидь, SiO_2 . В усякому разі, виділити на дифрактограмі піки, сильніші за шум і перешкоди та які б однозначно вказували на присутність досить значної кристалічної фази, не стало можливим.

З метою атестації структурного стану (розмірів, морфології та елементного складу частинок) конденсованого порошку, отриманого з тканинної пастки, проведено дослідження їх методом трансмісійної

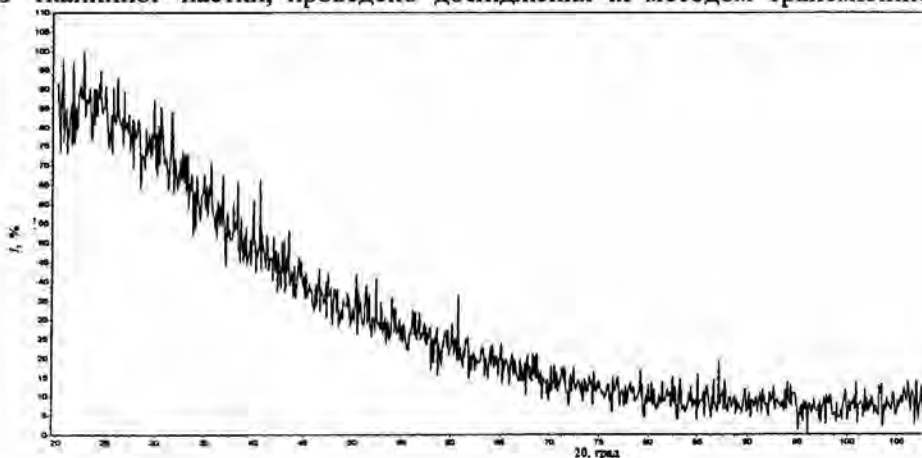


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма конденсованого продукту термічної переробки карборундових стрижнів.

*Рентгенівський аналіз виконано А. А. Мамоною.

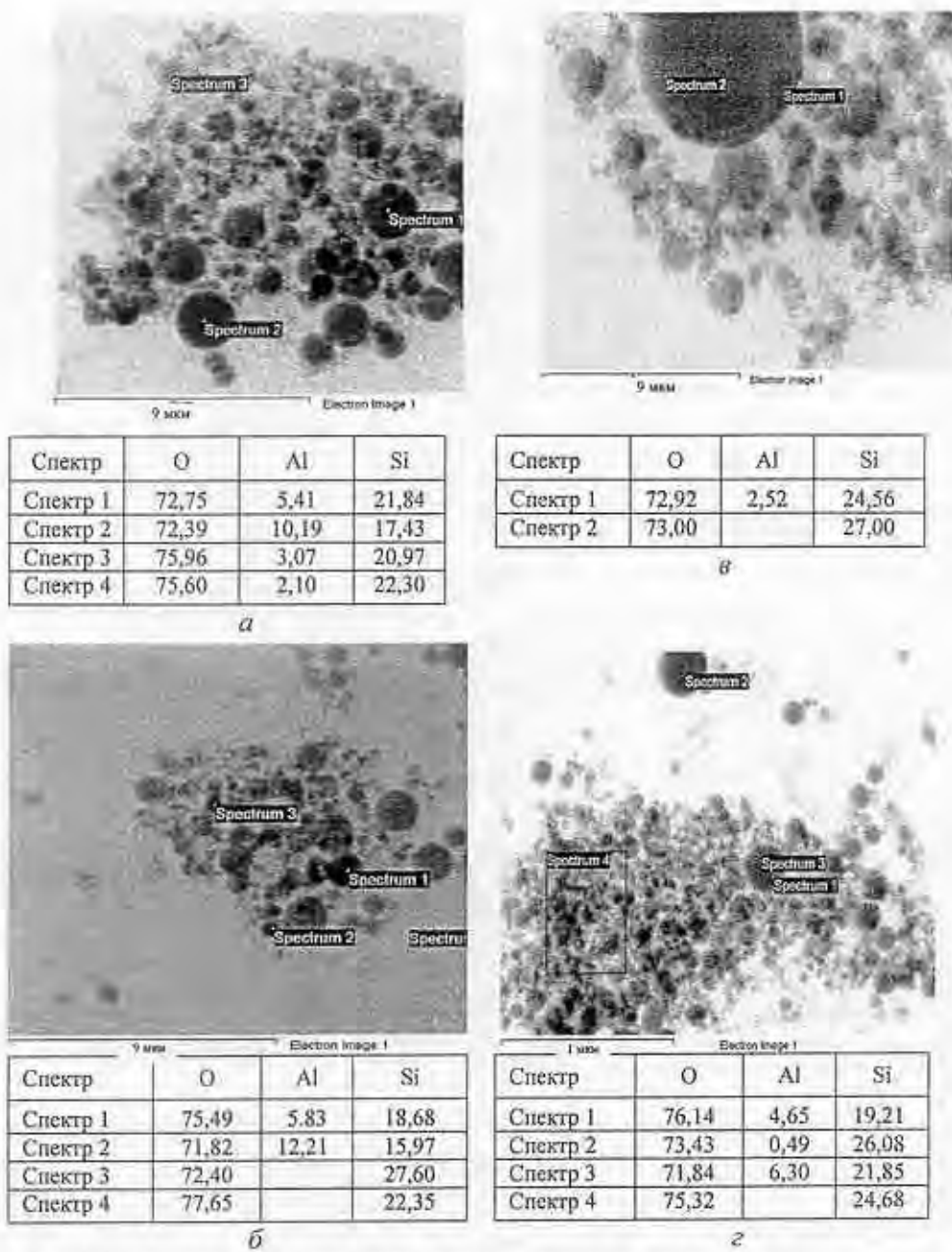


Рис. 3. Морфологія і хімічний склад окремих частинок конденсованого продукту термічної переробки відходів карборунду. Всі результати в % (ат.).

електронної мікроскопії в поєднанні з поелементним рентгеноспектральним мікроаналізом. Дослідження здійснювали з використанням електронного мікроскопу високого розрізнення JEM-2100F. Наведені на рис. 3 типові фото свідчать, по-перше, що всі частинки мають кулеподібну форму, по-друге, розмір їх коливається в досить широкому діапазоні. Так, найбільша куля представлена в одному екземплярі (рис. 3, в), діаметр її дорівнює близько 7,8 мкм. Декілька кульок мають діаметр ~2 мкм (рис. 3, а), розмір основної маси частинок знаходиться в межах нанодисперсності: від 15—100 нм (рис. 3, з).

Аналіз даних, наведених на рис. 3, показав наявність алюмінію в хімічному складі конденсованого продукту. Його небагато: якщо порахувати середній склад алюмінію серед 14 проб, то виходить 3,77%, що знаходиться за межами чутливості звичайного рентгенофазового аналізу (рис. 2). Дві проби з 14 мають 10,19 та 12,21% (рис. 3, а, б), що можна вважати за випадкове попадання частинок в пробу для аналізу. Виникає також питання про джерело або шляхи попадання алюмінію в продукт термічної переробки. Їх може бути двоє: домішки у вихідному матеріалі та попадання в процесі експериментів (підгоряння труби системи відсмоктування). З метою виявлення домішок у вихідному матеріалі проведено порівняльний спектральний аналіз зразків карборундового стрижня та одержаного з тканинної пастки конденсованого порошку. Результат однозначно підтвердив забруднення від згоряння дюралевої трубки: кількість Al в стрижні була 0,01%, в порошку — ~3%. Для попередження цього явища в майбутньому досить трубку виготовляти із сталі типу X18H10T.

Висновки

Експериментально доведено можливість отримання нанодисперсного діоксиду кремнію із відходів карборунду з використанням для їх нагріву до температур плавлення і випаровування відновлювальної концентрованої сонячної енергії.

Проведені фізико-хімічні аналізи отриманого продукту термічної переробки підтвердили його досить високу якість та перспективність технологічного застосування.

Розроблена методика потребує технічного доопрацювання з метою усунення сторонніх хімічних забруднень, а також підвищення ефективності відсосу парів та уловлювання конденсованого порошкового продукту.

1. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М. : Высш. школа, 1966. — 463 с.
2. Пасичный В. В. Переработка отходов молибдена в солнечной печи / [В. В. Пасичный, В. С. Корчемная, С. А. Остапенко, М. С. Пасичная] // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2009. — № 2. — С. 53—58.

Исследование процесса термической переработки отходов карборунда в солнечной печи

В. В. Пасичный, С. А. Остапенко, Н. И. Даниленко

Експериментально доведена можливість термічної переробки в сонячних печах промислових відходів карборунду з отриманням нанодисперсного порошка діоксиду кремнію SiO_2 підвищеної чистоти. Визначено деякі фізико-хімічні характеристики продукту переробки.

Ключевые слова: промислові відходи, переробка, карборунд, діоксид кремнію, конденсація, нанодисперсний порошок, сонячна печь.

Research of the thermal processing process of a carborundum wastes in the solar furnace

V. V. Pasichny, N. I. Danilenko, S. A. Ostapenko

Possibility of thermal processing in solar furnaces of industrial carborundum wastes with obtaining of a nano-dispersive dioxide silicon SiO_2 of the raised cleanliness powder is experimentally proved. Definition of some physical and chemical characteristics of processing product is spent.

Keywords: industrial wastes, processing, carborundum, dioxide silicon, condensation, nano-dispersive powder, the solar furnace.