Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.380-385

# ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЯ И КРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ

**Б.М. Абдурахманов, М.Ш. Курбанов, У.М. Нуралиев**

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова АН РУз,
ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан; u.nuraliyev@mail.ru
(Получена 18.10.2019)

Техник кремний ёки ферросилицийни электро ёйли печда эритиш жараёнида ҳосил бўладиган чангли чиқиндиларни (микрокремнезём) бетонда, қурилиш соҳаларида, керамика ва «суюқ шиша» олишда ишлатилиши муҳокама қилинади. Микросилика асосида микро- ва нанокарбид кремний кукинларини олиш технологияларига алоҳида эътибор берилади

Обсуждаются известные и оригинальные способы утилизации пылевых отходов в виде микрокремнезема, образующихся в процессах электродуговой выплавки технического кремния или ферросилиция, путем их использования в бетонах, строительных смесях, керамике, а также для «жидкого стекла». Особое внимание уделено технологиям получения на базе микрокремнезема микро- и наноразмерных порошков карбида кремния.

Known and original methods of utilization of dust wastes in the form of microsilica formed in the processes of electric arc smelting of technical silicon or ferrosilicium by their use in concrete, building mixtures, ceramics, as well as for "liquid glass" are discussed. Special attention is paid to the technologies of obtaining micro- and nanoscale silicon carbide powders on the basis of microsilica.

Микрокремнезем (МКЗ) [1], представляющий собой пылевые частицы, возникающие при карботермическом получении в электродуговых печах технического кремния (ТК) и кремниевых сплавов, из которых наиболее распространенным является ферросилиций (ФС), относится, с одной стороны, к экологически опасным отходам производства, с другой стороны, представляет собой ингредиент с широким спектром использования в различных областях техники. Известны технологии возврата МКЗ в основное производство, преимущественно ФС, что повышает его рентабельность, приемы использования МКЗ в качестве добавок в бетоны и строительные смеси, а также использование наноразмерных частиц $SiO_2$ при синтезе карбида кремния.

В этой работе приведены результаты оценки возможности использования МКЗ, возникающего в технологическом процессе выплавки ФС на Бекабадском металлургическом комбинате, в бетонах, затворяемых на основе одного из отечественных цементов, а также перспективности его использования в других отраслях, в том числе при безавтоклавном производстве "жидкого стекла".

Из [2, 3] следует, что добавка МКЗ в цементы, естественно при правильной дозировке, неизменно повышает прочностные характеристики бетонов, что особо ценно при создании плотин, фундаментов, арочных, мостовых и других бетонных несущих конструкций, в том числе особо ответственных, сложной формы, а также эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, морозов, чередующихся перепадов температуры и т.д. Использование мирового опыта представляется

полезным для Узбекистана, находящегося в сейсмически активном регионе, где в настоящее время ведется бурное жилищное и специальное строительство.

Из рис. 1 видно, что добавка МКЗ в цементные смеси, без введения в них пластификатора, приводит к увеличению прочности бетона на сжатие, оцененное по методике, регламентированной ГОСТ 310.4-81, и этот параметр зависит от величины добавки и возраста бетона сложным образом. В общем виде зависимость прочности от величины добавки МКЗ имеет вид кривой с максимумом, приходящимся на ~15–20% содержания в исходной цементной смеси МКЗ, в то время как зависимость прочности от возраста указывает на выход этого параметра на значение, близкое к максимальному, при возрасте бетонов ~25–28 суток.

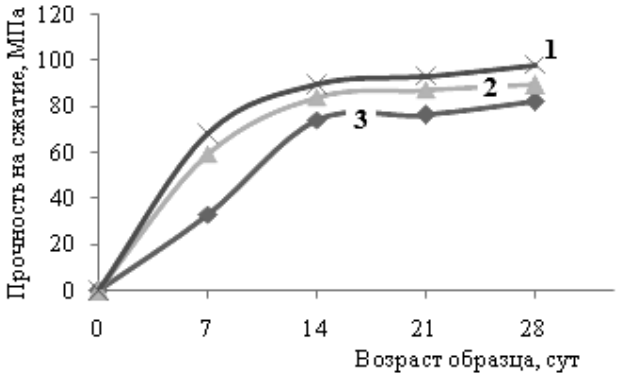



**Рис. 1.** Изменение прочности образцов бетонов на сжатие в зависимости от возраста при различной величине добавки в цемент МКЗ в %: 15 (1); 10 (2); цемент ППЦ 400 без добавок МКЗ (3).

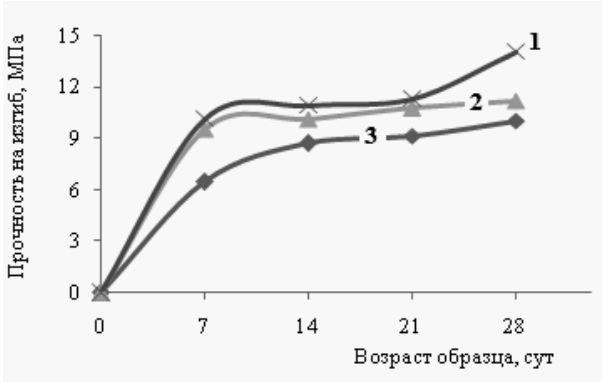



**Рис. 2.** Изменение прочности образцов на изгиб в зависимости от возраста при различной величине добавки в цемент МКЗ в %: 15 (1); 10 (2); цемент ППЦ 400 без добавок МКЗ (3).

Максимальное увеличение прочности бетонов на изгиб, согласно рис. 2, наблюдается при 15% замещении цемента микрокремнеземом, состоящим из частиц двуокиси кремния, имеющих форму глобул с размерами, регламентированными ТУ 00186200-12:2019 в пределах от нескольких микрометров до десятков нанометров.

Важно отметить, что нами обнаружено существенное влияние на прочностные характеристики бетонов не только описанных факторов, но и преимущественного

размера частиц используемого МКЗ, величина которых может изменяться в указанных выше достаточно широких пределах. Поэтому нами предлагается [4] вести раздельный отбор МКЗ с различным характерным размером. Это может быть достигнуто его организацией в различных местах системы эвакуации и очистки отходящих от электродуговой печи газов, то есть предлагается не смешивать, отсыпаемые в различных местах системы очистки газов пылевые отходы, а сортировать МКЗ по размерам пылевых частиц и целенаправленно их использовать для достижения максимальной эффективности как в производстве бетонов и строительных смесей, так и при синтезе клеевых композиций типа щелочного жидкого стекла [5].

Область применения МКЗ взамен или в смесях с кварцевым песком при изготовлении клеев типа жидкое стекло (ЖС), находящих широкое применение в быту, в различных отраслях промышленности и в строительстве, является менее исследованной по сравнению с применением МКЗ в бетонах. Клей (жидкое стекло) традиционно изготавливают на основе кварцевого песка с применением автоклавной технологии, связанной с нагревом исходных сырьевых компонентов до температур, намного превышающих температуру кипения воды. По этой причине автоклавный способ относят к сравнительно сложным в аппаратном воплощении и энергоёмким. В [1], наряду с автоклавным, описан способ [6], согласно которому ЖС изготавливают путем смешивания МКЗ, раствора щелочи ($Na_2CO_3$), обычной воды и последующей варки смеси при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне 80–95ºС, причем время варки определяет модуль ЖС. Важно отметить, что при этом в качестве катализатора процесса используют частицы углерода, добавляемые в исходную смесь для увеличения ее теплопроводности. Для оптимизации технологии получения ЖС нами предлагается использовать смесь водного раствора щелочи и МКЗ, подаваемого взамен кварцевого песка или в смеси с ним в емкость для проведения реакции, либо техногенную пыль, образующуюся не в самой печи, как это предлагается в описанных аналогах, а на операции шихтовки, а также намеренно измельченные дополнительным помолом мелкодисперсные отходы углеродистого восстановителя, также неизбежно образующиеся в процессе шихтовки. Нетрудно заметить, что только в этом случае содержание углеродного компонента в смеси с МКЗ можно регулировать в широких пределах, в том числе перекрыть оптимальный диапазон его содержания. Столь пристальное внимание, уделенное нами получению ЖС, обусловлено также тем, что этот ингредиент используется в качестве связующего при выплавке кремнистых сплавов, в брикетах в количествах 3–6 кг на 100 кг измельченных кремнеземных шихтовых материалов, включая МКЗ, количество которого в этой части шихты, например, для выплавки ФС, может составлять благодаря внедрению нашей разработки [7] до ~40%. Поэтому оптимизация процесса получения связующего с точки зрения упрощения его получения и удешевления этого ингредиента, годовой расход которого на промышленной печи 9600 КВА может составить при организации выплавок ФС только на брикетированной шихте ~500 тонн, представляется актуальной и экономически обоснованной задачей. А конечная ее цель, безусловно, направлена на создание специализированного участка брикетирования шихты непосредственно на каждом предприятии по выплавке ТК или ФС, включающего в себя агрегаты по подготовке и смешению кварцевого песка, мелочи кварцитов, МКЗ и связующего,

которое также изготавливается на месте, с последующим формованием из этой смеси брикетов и их сушку. Внедрение этой передовой технологии позволяет повысить экологическую чистоту производства при одновременном заметном снижении его очень высокой энергоемкости. Отметим, что следующим этапом совершенствования электродуговой технологии выплавки ТК и ФС является организация непрерывной подачи шихты в горн печи в пастообразном агрегатном состоянии [8], что позволит автоматизировать технологический процесс. Подготовка такой шихты неразрывно связана с использованием связующих на основе жидких стекол.

В этой связи нами предлагается использовать, наряду с известными, например, описанными выше технологиями жидкого стекла, физически основанными на добавлении в МКЗ пылевых частиц углерода, также ее новый оптимизированный вариант (рис. 3), который предполагает раздельное использование различных фракций МКЗ, а именно, выбор для этих целей наноразмерных частиц МКЗ, что позволяет резко уменьшить роль частиц углерода, максимально снизить температуру процесса при одновременном использовании для проведения реакции синтеза ЖС тепла отходящих из электродуговой печи газов, по аналогии с использованием для этих целей геотермального тепла [9].

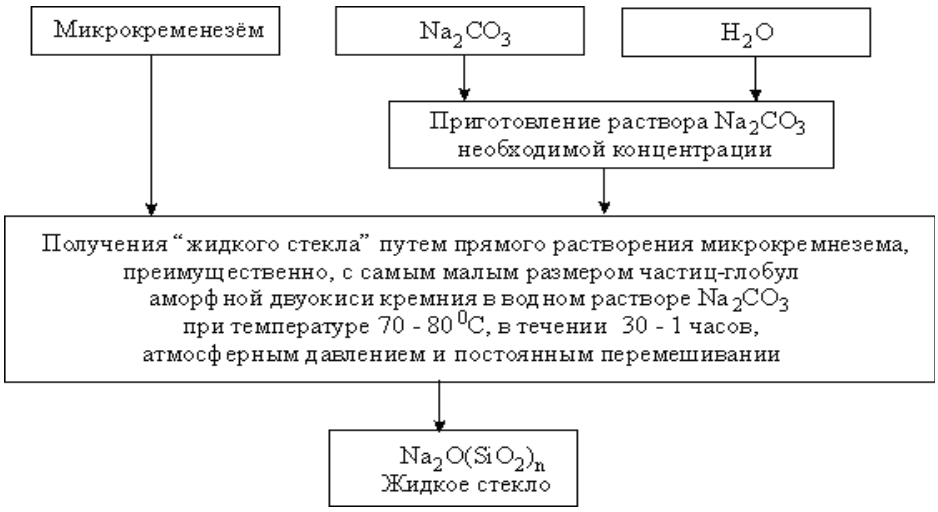



**Рис. 3.** Технологическая схема получения жидкого стекла на основе микрокремнезема, предполагающая отсев и использование самых мелких фракций МК и позволяющая свести к минимуму использование углеродных частиц, влияющих на цвет конечного продукта, и снизить температуру процесса до 65–75ºС.

Проведенные нами эксперименты показали не только возможность, но и практическую и экономическую целесообразность получения жидкого стекла из микрокремнезема по приведенной на рис. 3 схеме в различных вариантах, но с обязательным разделением МКЗ по фракциям, что позволяет при использовании самых мелких фракций микрокремнезема резко снизить величину добавки дополнительно размолотых отсевов углеродистого восстановителя и тем самым обеспечить получение жидкого стекла светлых оттенков при наименьших температурах технологического процесса. Не менее полезным представляется наше

предложение, касающееся использования бросового техногенного тепла, отбираемого с наружной поверхности трубопроводов системы эвакуации и очистки отходящих из электродуговой печи газов.

Необходимо указать и на огромные перспективы применения МКЗ в технологии карбида кремния (SiC) [10] и, в особенности, наноразмерных порошков этого материала, производство которого базируется в настоящее время на плазмометаллургической технологии и печном синтезе [11].

Возможный механизм печного синтеза SiC из смесей МКЗ и углеродистых восстановителей (УВ) предложен в [10], согласно которому процесс карботермического восстановления МКЗ протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Как и в случае образования самого МКЗ, происходящего в определенных зонах электродуговой печи, механизм синтеза SiC является многоканальным. Особо интересно, что в результате исследований была выделена и оценена роль размерного эффекта, то есть влияние реальных размеров частиц МКЗ и УВ, вступающих в химическое взаимодействие. На это обстоятельство нами также было обращено внимание в ходе описанных выше разработок оптимизированных технологий: затворения бетонов с использованием МКЗ; брикетирования МКЗ в смесях с кварцевым песком для возврата в виде брикетов в производство технического кремния и кремниевых сплавов; а также создания на основе МКЗ жидкого стекла. Размерный эффект в системе газ-дисперсная кристаллическая фаза проявляется в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы и соответственно повышении скорости взаимодействия, что обусловлено увеличением поверхности испарения $SiO_2$ и высокой адсорбционной способностью развитой поверхности примененного мелкодисперсного УВ. То есть при использовании мелких и хорошо перемешанных материалов, каковыми и являются смеси МКЗ и, например, сажи, в особенности получаемой при сжигании природного газа, первичным взаимодействием является твердофазное контактное взаимодействие $SiO_2$(т)+C(т), в результате которого при температурах ~1500 K образуются газообразные монооксиды кремния и углерода, а при температурах выше 1800 K – карбид кремния и дефицитный по кислороду кремнекислородный расплав. Другой канал образования SiC базируется на взаимодействии газообразного SiO с твердым углеродом, и от его проявления зависит полнота перехода кремния из МКЗ в SiC. Таким образом, согласно [10], восстановление $SiO_2$ до SiC преимущественно идет через образование кремнекислородного расплава, который при высоких скоростях химических реакций перерабатывается без значительного накопления. Образовавшийся SiC затем взаимодействует с упомянутым кремнекислородным расплавом до его полного исчезновения.

Необходимо отметить, что температура синтеза при использовании МКЗ может быть заметно снижена, по сравнению с традиционным вариантом печного синтеза этого материала, с использованием измельченного жильного кварца или кварцевых песков, равно как и продолжительность процесса, что позволяет снизить удельные затраты электроэнергии почти в 2 раза по сравнению с традиционной технологией получения SiC.

Важно отметить наличие опыта печного синтеза карбида кремния с размером частиц 0.2–1 мкм на основе использования брикетированной шихты, состоящей из

МКЗ и сравнительно дешевого буроугольного полукокса. При освоении в Узбекистане плазмометаллургической технологии нанопорошков карбида кремния может быть востребован опыт выплавки технического кремния и кремниевых сплавов (описанный в [12] и касающийся полной или частичной замены твердого УВ на основе древесного угля или кокса газообразным) путем подачи местного природного газа, состоящего на 93% из метана и подвергаемого при подаче непосредственно в горн электродуговой печи через центральное отверстие в графитовом электроде частичной ионизации за счет контакта с нагретой поверхностью катализатора. Эти наработки представляют первоочередной интерес для использования в условиях отсутствия в Узбекистане и вообще в государствах Центрально-Азиатского региона собственного производства высококачественного древесного угля.

Итак, при разворачивании промышленного производства технического кремния и ферросплавов в Узбекистане необходимо активно утилизировать их отходы не только путем их возврата в основное производство и использования в производстве строительных материалов и бетонов, но и в производстве клеящих композиций типа жидкого стекла и, безусловно, в сфере наиболее рентабельного и наукоемкого производства, каковым является синтез SiC описанных выше модификаций.

**ЛИТЕРАТУРА**


1. Н.А. Лохова, И.А. Макарова, С.В. Партманская. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема (Братск, БрГТУ, 2002).
2. О.В. Кононова, А.О. Смирнов, Фундаментальные исследования № 9, 327-331 (2017).
3. Н.В. Коробов, Я.Д. Которажук, Д.С. Старчуков. Получение высокопрочного бетона с использованием комплексной добавки. Патент РФ № 2331602 от 19.03.2007.
4. Б.М. Абдурахманов, У.М. Нуралиев, М.Ш. Курбанов, М.Х. Ашуров, М.М. Адилов Заявка на патент РУз «Способ изготовления брикетов для выплавки ферросилиция» № IAP 20190219 от 21.05.2019.
5. Б.М. Абдурахманов, У.М. Нуралиев, М.Ш. Курбанов, М.Х. Ашуров, А.Б. Ниязов, Х.Б. Ашуров, М.М. Адилов. Заявка на патент РУз «Способ получения жидкого стекла» № IAP 20190266 от 18.06.2019.
6. Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Способ получения жидкого стекла. Патент РФ №2056353, С 0.4 В28/04 (1996).
7. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, Ш.И. Салихов. Способ получения ферросилиция. Патент РУз № IAP 05557, №3 от 30.03.2018. Расмий ахборотнома.
8. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, Ш.И. Салихов. Способ получения технического кремния. Патент РУз № IAP 05440 №8 от 31.08.2017. Расмий ахборотнома.
9. Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Способ получения жидкого стекла. Патент RU 2085489.
10. Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев, Вестник Кузбасского ГТУ № 4, 103-110 (2014).
11. О.А. Полях, В.В. Руднева. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния (монография, т 1). Ред. Г.В. Галевский (Москва, Флинта: Наука, 2007).
12. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники (Из-во «Navroz», Ташкент, 2018).