Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№3) 2020 PP.188-198

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ РЕНТАБЕЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.К. Вечер

Государственное объединение «Научно-производственный центр Национальной Академии наук Республики Беларусь по материаловедению», Минск, Беларусь

Б.М. Абдурахманов, М.Ш. Курбанов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова АН РУз, Ташкент, Узбекистан, kumir60@yandex.ru, bogarab@mail.ru
(Получена 23.04.2019)

Техник кремнийни эритиш қуёш элементларини ва электрон техника ишланмаларини ишлаб чиқариш занжирида энг кўп энергия талаб қиладиган ва экологик ҳавфли жараён ҳисобланади. Бу муаммоларни ечиш учун бу ишлаб чиқаришдаги наноўлчамли чанг қолдиқларидан бетонларда, қурилиш қоришмаларида, сопол буюмларда, брикет кўринишида асосий ишлаб чиқаришга қайтаришда, шунингдек суюқ шиша тайёрлашда фойдаланишнинг янги физикавий асосланган усули таклиф қилинган. Айниқса уларнинг асосида наноўлчамли карбид кремний кукунларини олиш, шунингдек янги кўринишдаги иссиқлик энергияси ўзгартиргичларини яратиш учун техник кремнийнинг чанг микрозарраларидан фойдаланиш таъкидланган.

Выплавка технического кремния является наиболее энергоемким и экологически опасным процессом в цепи производства солнечных элементов и изделий электронной техники. Для решения этой проблемы предлагаются новые физически обоснованные способы утилизации наноразмерных пылевых отходов этого производства в бетонах, строительных смесях, керамике, возврата в основное производство в виде брикетов, а также для варки жидкого стекла. Особо отмечено получение на их базе наноразмерных порошков карбида кремния, а также использование пылевых микрочастиц самого технического кремния для создания новых видов преобразователей тепловой энергии.

The smelting of industrial silicon is the most energy-intensive and environmentally hazardous process in the production chain of solar cells and electronic products. To solve the problem, new physically justified methods of recycling nanoscale dusty waste of this production in concrete, building mixtures, ceramics, returning to the main production in the form of briquettes, and also for cooking liquid glass are proposed. It is particularly noted, the production on the basis of nanosized powders of silicon carbide, as well as the use of dust microparticles of technical silicon itself to create new types of thermal energy converters.

I. ВВЕДЕНИЕ

Электродуговая выплавка технического кремния (ТК) и кремнистых сплавов, наиболее востребованным из которых является ферросилиций, основанная на карботермическом процессе восстановления Si из кремнезема и соответственно железа, марганца, хрома и кальция из их окислов, сопровождается появлением пылевых отходов, состоящих в основном из частиц микрокремнезема (МКЗ), суточный объем которых сопоставим с количеством целевого продукта. Например,

на электродуговой печи 9600КВА, используемой для выплавки ферросилиция ходовых марок ФС45, ФС65, суточный объем МКЗ составляет более 8 т. МКЗ тщательно, не менее чем на 95%, улавливается средствами газоочистки, поскольку является опасным для экологии. Известны пути утилизации МКЗ, простейшим, но далеко не лучшим, из которых является его складирование на шлаковых полях с последующим смешиванием с грунтом. Известны и пути полезного использования МКЗ в качестве вторичного сырья, анализ которых будет приведен ниже, в основу которых положены присущие ему специфические физико-химические свойства [1]. Еще одним типом отходов является пыль и мелкодисперсные частицы самого целевого продукта, возникающие при разломе и фасовке ТК перед отправкой потребителю. Нахождение новых физически обоснованных путей использования отходов выплавки ТК и ФС позволит повысить экономические и экологические показатели этих производств и освоить выпуск новой продукции.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

МКЗ, как показано в [1] и подтверждается нашими оценками [2] его гранулометрического состава (табл. 1), представляет собой глобулы из аморфного SiO_2 с размерами от нескольких микрометров до 50 нанометров, причем, чем меньше размеры частиц, тем чаще они «слипаются» в конгломераты из десятков и сотен частиц, что хорошо видно на рис. 1, где приведены микрофотографии, полученные на электронном микроскопе. Необходимо отметить, что улавливание МКЗ ведется с помощью фильтров с различным размером ячеек и на производстве ТК или ФС есть возможность разделения МКЗ по группам размеров глобул без каких либо дополнительных затрат, но это просто не делается.

Таблица 1. Гранулометрический состав МКЗ Ангренского завода ферросилиция «Uz-SindongSilicon».

Размер частиц, мкм	Менее 0.1	0.1–0.2	0.2–0.4	0.4–1.0	1.0–2.5	более 2.5
Содержание, %	3.7	32.2	34.1	24.6	4.0	1.4

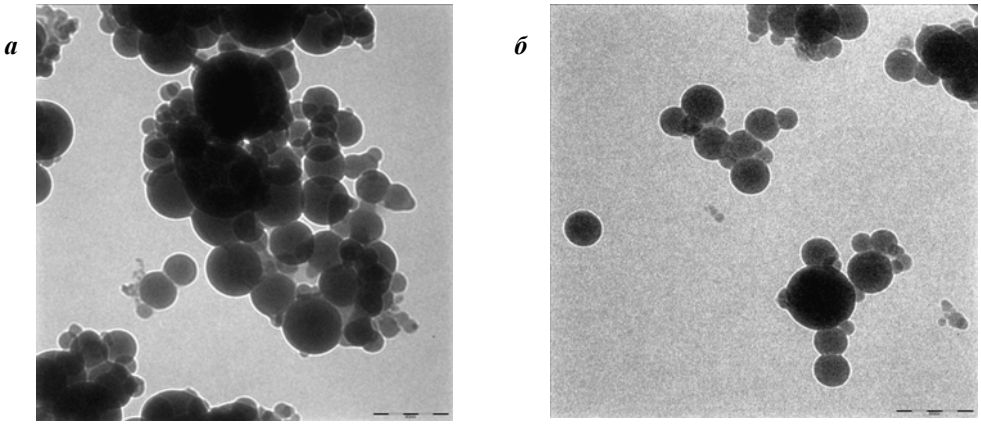


Рис. 1. Внешний вид частиц микрокремнезема на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ (LEO-912 AB) при увеличении до 450 тыс. раз в масштабах: а) 60 nm и б) 200 nm.

Если суммарный гранулометрический состав частиц МКЗ в различных производствах приблизительно одинаков, то его химический состав, напротив, сильно зависит от вида выпускаемого целевого продукта, его марки и, конечно, используемого сырья, что предопределяет разнообразие путей использования МКЗ в качестве вторичного сырья. В табл. 2 для иллюстрации этого сопоставлен химический состав МКЗ, возникающего на ряде предприятий России и Узбекистана при выплавке ТК и кремнистых сплавов [1-4].

Таблица 2. Химический состав МКЗ, возникающего на разных предприятиях при выпуске ТК и кремнистых сплавов различных типов и марок.

№ n/n	Металлургическое предприятие	Марка выпуска-емых сплавов	Содержание оксидов, мас.%							
			SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O+ Na_2O	SO_3	Cr_2O_3
1.	Кузнецкие ферросплавы	ФС 90, ФС 75	90.1	2.0	1.7	2.3	0.8	1.9	0.6	-
2.	Челябинский электрометаллург-гич. комбинат	ФС 75, ФС 65	89.2	0.4	1.7	2.1	1.7	1.4	0.5	-
3.	Ермаковский завод ферросплавов	ФС 65, ФС 45	70.1	3.4	2.0	11.4	0.1	0.9	0.4	-
4.	Братский алюми-ниевый завод	ТК Кр 1, ТК Кр 2	91.7	0.4	0.5	1.2	-	-	-	-
5.	Актюбинский завод ферросплавов	ФСХ 40	66.1	2.2	1.3	0.4	14.6	-	-	2.2
6.	Актюбинский завод ферросплавов	ФХ 800	16.6	1.8	6.6	0.5	38.6	-	-	22.1
7.	Зестафонский завод ферросплавов	СМм20	33.8	2.3	3.9	4.6	4.0	2.4	3.4	-
8.	Ангренский завод ферросилиция	ФС 75	92.77	1.37	1.79	1.54	0.74	1.64	-	-
		ФС 65	90.79	2.28	1.41	1.91	0.94	2.42	-	-
		ФС 65	94.23	1.17	1.36	1.58	0.41	1.15	-	-
		ФС 45	70.07	2.61	3.30	3.3	0.68	0.84	-	-
9.	Бекабадский металлургический комбинат	ФС 65	95.8	0.8	0.4	0.4	0.4	1.0	-	-
10.	Бекабадский металлургический комбинат	ФС 65	97.85	0.17	1.11	0.32	0.03	0.51	-	-

Видно, что содержание SiO_2 в МКЗ разных предприятий колеблется в весьма широких пределах и, даже если ограничить наше рассмотрение отходами производства ТК и высококремнистых марок ФС (поз. 1, 2, 4, 8, 9 в табл. 2), содержание двуокиси кремния в МКЗ лежит в диапазоне от 89% до 95%.

К числу передовых методов, позволяющих утилизировать МКЗ в тех же технологических процессах, где он и образуется, относится брикетирование. Использование брикетированной шихты позволяет повысить культуру производства и его рентабельность, поскольку на брикетирование, кроме МКЗ, поступают отходы в виде мелочи жильного кварца или кварцитов и отсева мелочи дорогостоящего углеродистого восстановителя (УВ) с операции шихтовки, а также мелкодисперсные отходы легирующих компонентов, применяемых при выплавке кремнистых сплавов.

Исходя из факта повышенного содержания такой вредной для ТК примеси, каким является Fe, и, учитывая, что для выплавки даже его рядовых марок используется кремнезем в виде жильного кварца или кварцитов с содержанием SiO_2 не менее 97% [2], ясно, что МКЗ, полученный в виде отходов выплавки ФС и других кремнистых сплавов, мало пригоден для производства ТК. Вообще, отходы производств кремнистых сплавов при намеренном введении в них конкретных легирующих металлов должны перерабатываться на тех же предприятиях и для получения тех же целевых продуктов, при выплавке которых они и образуются. Что касается отходов выплавки самого ТК, то их, кроме мелочи УВ, невозможно опять вернуть в производство кремния в виде брикетов напрямую, в то время как внесение МКЗ с выплавок ТК в брикеты, применяемые для выплавки ФС и кремнистых сплавов, наоборот, является возможным и полезным. Для оптимизации этой технологии нами впервые предложено количество МКЗ, вносимое в состав кремнеземной части брикетов для выплавки ФС, выбирать не случайным образом, а с учетом средних размеров частиц других кремнийсодержащих веществ, используемых при брикетировании, что удобно оценивать по их насыпной плотности [2, 13]. Этот прием позволяет увеличить долю МКЗ в брикетах до 40% без потери их прочностных характеристик и одновременно снизить на 5–15% удельные энергозатраты на выплавку целевого продукта, что немаловажно для столь энергоемкого процесса, каким является электродуговая плавка.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для переноса успешного опыта применения МКЗ в брикетах [4, 5, 13] для выплавки ФС в производство ТК, хотя бы его рядовых марок, нами предлагается вводить в состав брикетов, кремнеземная часть шихты для которых формируется из мелкодисперсных отходов кварцита с операции шихтовки и МКЗ, дополнительно кварцевый песок, предварительно подвергнутый флотации, а в особых случаях обработке кислотами с последующей промывкой водой, что приводит к повышению содержания кремнезема, н-р, в песках Джеройского месторождения (Кызылкумы) с 97–98% до 99–99.5%, и выбирать долю МКЗ в шихте для брикетов, исходя из соображений компенсации пониженной концентрации SiO_2 в нем высокочистым кварцевым песком. Естественно, необходимо вносить в состав брикетов и мелкодисперсные отходы ТК, что также компенсирует дефицит кремния в МКЗ. В табл. 3 приведены данные химического анализа ТК и ФС, выплавленных из брикетов с добавлением МКЗ, полученного на предыдущих выплавках ТК, из которой видно, что его возврат в производство ТК марки Кр1 и ниже допустим, если применять предлагаемую нами компенсацию потерь SiO_2 кварцевым песком, в то время как выплавка ФС любых марок из брикетов, содержащих до 40% МКЗ, может производиться без всяких ограничений.

Таблица 3. Химический состав ТК марки Кр1 и ФС 65, полученных выплавкой с применением брикетов, содержащих МКЗ и очищенный кварцевый песок.

Продукт	Состав продукта									
	Si	Al	Fe	Ca	Ti	Na	Cr	P	S	C
ТК Кр1	98.11	0.58	0.56	0.32	0.25	0.09	не опр.	0.05	0.01	0.03
ФС65	66.23	1.14	31.5	0.3	0.2	0.08	0.28	0.04	0.02	0.09

Важно отметить, что данные табл. 3, касающиеся ФС, получены при анализе продукта, выплавленного на промышленной печи, где предложенный метод внедрен и используется как в этом варианте, так и при сочетании подачи брикетов, содержащих МКЗ, совместно с шихтовыми материалами в кусковой фракции.

Значительный научный и практический интерес представляет использование МКЗ в качестве добавки при производстве бетонов [1]. Из многочисленной литературы и патентов [6-18] по данной тематике следует, что добавка МКЗ в цементы любых марок, естественно, при правильной дозировке, неизменно повышает пуцолановые свойства цементов и прочностные характеристики бетонов, что особенно ценно при создании плотин, фундаментов, арочных, мостовых и других несущих конструкций, в том числе особо ответственных, сложной формы, а также эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, морозов, чередующихся перепадов температуры и т.д. Использование этого опыта представляется полезным для Узбекистана, находящегося в сейсмически активном регионе, где в настоящее время ведется бурное жилищное и специальное строительство. В табл. 4 приведены данные по прочности на сжатие образцов бетонов, затворение которых проводилось смешением цемента марки ППЦ 400 с химическим составом, приведенным в табл. 5, произведенного на заводе «Ахангаранцемент» при постоянной величине добавки в него кварцевого песка Майского месторождения с влажностью 0.43% и с добавлением в смесь МКЗ, полученного в виде отходов при выплавке ФС 65 на Бекабадском металлургическом комбинате и имевшего влажность 0.24%. Доля МКЗ, замещающего в смеси цемент, варьировалась от 5% до 25%.

Таблица 4. Физико-механические характеристики смесей, содержащих цемент, кварцевый песок и МКЗ в различных сочетаниях, и полученных бетонов на разных сроках созревания.

Физико-механические характеристики (марка цемента и добавки)	Прочность на сжатие, кгс/см^2			
	Через 3 дня	Через 14 дней	Через 21 день	Через 28 дней
Цемент ППЦ 400	22.23÷25.05	40.54÷41.01	45.19÷45.23	50.86÷51.22
5% МКЗ+цемент	27.11÷30.62	45.19÷46.05	50.12÷50.93	55.19÷55.20
10% МКЗ+цемент	35.40÷35.85	57.23÷58.02	60.03÷62.89	65.82÷65.70
15% МКЗ+цемент	45.22÷55.41	60.12÷61.00	65.82÷65.70	70.08÷71.34
20% МКЗ+цемент	55.06÷55.21	70.36÷70.61	77.28÷87.40	100.23÷100.05

Таблица 5. Результаты масс-спектрометрического анализа цемента ППЦ 400.

Наименование окислов и их содержание в %									
SiO_2	Fe_2O_3	AI_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	MnO	TiO_2	P_2O_5
30.74	3.71	6.23	0.47	1.57	0.80	56.00	0.07	0.25	0.16

Из табл. 4. видно, что добавка МКЗ в цементные смеси, как уже упоминалось, без введения в них пластификатора, в 1.5–2 раза увеличивает прочность бетона на сжатие, оцененное по ГОСТ 310.4-81, и этот параметр зависит от величины добавки и возраста бетона сложным образом. Зависимость прочности от величины добавки МКЗ имеет вид кривой с максимумом прочности, который приходится на 28 дней.

Полученные нами данные в целом похожи на приведенные в [6-18], где также имеет место существование сложных соотношений между прочностными характеристиками, возрастом бетона, содержанием МКЗ в цементной смеси, а также маркой цемента. Естественно, у разных авторов имеются противоречия в части оптимальных соотношений указанных компонентов цементной смеси.

По нашему мнению, в качестве независимых и обязательных факторов при оценке оптимальной величины добавки МКЗ в цементную смесь необходимо рассматривать качество и в том числе гранулометрический состав применяемых кварцевых песков, гранулометрический и химический состав самого МКЗ. Естественно, необходимо учитывать и марку выбранного цемента, в частности, содержание в нем двуокиси кремния и средний размер частиц цемента. Имеющиеся у нас экспериментальные данные позволяют утверждать, что наиболее прочные бетоны могут быть получены при введении в цементные смеси МКЗ с наименьшими размерами глобул SiO_2. При этом наиболее прочными, без учета добавки различных пластификаторов, являются бетоны, полученные затворением цементов с минимальными размерами частиц, доля добавок МКЗ в которых может доходить до 40–50%.

Таким образом, если отходы в виде МКЗ предполагается использовать в бетонах, нами предлагается отнюдь не смешивать отсыпаемые в различных местах системы очистки газов, отходящих от электродуговой печи, пылевые отходы, а, наоборот, сортировать МКЗ по размерам пылевых частиц с целью повышения прочности и качества бетонов. Данное предложение не противоречит техническим условиям на микрокремнезем, Ts 00186200-12:2019, впервые в Узбекистане принятым на АО Узметкомбинат г. Бекабад.

Наибольший эффект от применения отбираемых с учетом размера мелкодисперсных компонентов может быть получен при создании отделочных строительных смесей, поскольку они при застывании обеспечивают не только повышенную прочность, но и гладкость поверхности. Не менее важен, по нашему мнению, отбор МКЗ по крупности глобул при его использовании в изготовлении керамических изделий различного [1, 20], в том числе технического [21], назначения.

Менее исследованной является 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. В [1] упоминается способ [19], согласно которому ЖС изготавливают путем смешивания МКЗ, гидрата натрия, обычной воды и последующей варки смеси при атмосферном давлении при температуре в диапазоне 85–95ºС, причем время варки определяет модуль ЖС, что иллюстрируется табл. 6.

Таблица 6. Состав сырья и модуль полученных из него жидких стекол согласно [19].

Модуль (n)	Время варки, мин	Состав сырья , г/масс. части		
		МКЗ в пересчете на SiO_2	Щелочь в пересчете на Na_2O	Вода, мл
2	60	600/2	300/1	1740/5.8
3	40	600/3	200/1	1540/7.7
4	20	600/4	150/1	1350/9.0

Достижение полезного эффекта в способе [19], заключающегося в сокращении длительности и упрощении технологии, обеспечивается, по уверениям авторов,

тем, что выбирается МКЗ, содержащий от 6 до 16% по массе углеродистых примесей в виде пылевых частиц графита и карбида кремния. Углерод и карборунд, обладающие высокой теплопроводностью, будучи равномерно распределены в смеси, способствуют, якобы, интенсификации процесса. Оставляя без обсуждения доводы авторов [19] в части физико-химических процессов взаимодействия щелочи с SiO_2 в присутствии теплопроводных примесей С и SiC, укажем на то обстоятельство, что масс-спектральный анализ МКЗ, полученного в различных процессах и на разных предприятиях (табл. 2), не показывает наличия в нем этих примесей, тем более в столь большом количестве. Карбид кремния и свободный углерод, безусловно, присутствуют в самом процессе выплавки ТК и кремнистых сплавов, но SiC образуется в средней части электродуговой печи в шихте, опускающейся к горну, и активно взаимодействует как восстановитель с поднимающейся вверх газообразной моноокисью кремния и полностью расходуется. Что касается свободного углерода, поступающего в печь с шихтой, содержащей УВ, и с поверхности графитовых электродов, то он также всегда расходуется полностью, недаром для обеспечения нормального «хода печи» количество добавляемого в шихту УВ всегда выбирают больше, чем это требуется по стехиометрическому соотношению реакции карботермического восстановления кремнезема.

Для реализации сравнительно простой технологии получения жидкого стекла с использованием кремнезема по способу [19] нами предлагается использовать в смесях с МКЗ, подаваемых в емкость для проведения реакции с водным раствором NaOH, техногенную углеродную пыль, образующуюся, конечно, не в печи, а на операции шихтовки, а также намеренно измельченные дополнительным помолом мелкодисперсные отходы УВ, также образующиеся в упомянутой операции. Только в этом случае содержание углеродистого компонента в смеси с МКЗ можно регулировать в широких пределах, в том числе перекрыть оптимальный диапазон их содержания, оговоренный в [19], значит, обеспечить достижение цели этого патента. Столь пристальное внимание, уделенное нами получению жидкого стекла, обусловлено тем, что этот ингредиент используется в качестве связующего при изготовлении брикетов при выплавке ТК и кремнистых сплавов [2-4] в количествах 3–6 кг на 100 кг измельченных кремнеземных шихтовых материалов, включая МКЗ, количество которого в этой части шихты, например, для выплавки ФС с малым содержанием кремния, может составлять до ~40% [13]. Поэтому оптимизация изготовления связующего с точки зрения упрощения его получения и удешевления этого ингредиента, годовой расход которого только на одной печи 9600 КВА может составить при организации выплавок ФС на брикетированной шихте ~500 тонн, представляется актуальной и экономически обоснованной задачей.

Освоение предлагаемой технологии и ее локализация на металлургическом предприятии способствует созданию специализированного участка брикетирования шихты, включающего в себя агрегаты по подготовке и смешению песка, мелочи кварцитов, МКЗ и связующего, которое изготавливается на месте, с последующим формованием из этой смеси брикетов и их сущку. В этой связи нами предлагается использование, наряду с известной [19] технологией жидкого стекла, физически основанной на добавлении в МКЗ пылевых частиц углерода, ее новый оптимизированный вариант, суть которого сводится к раздельному использованию

определенных фракций МКЗ, что позволяет резко уменьшить роль углеродных частиц при одновременном использовании для проведения реакции синтеза жидкого стекла тепла, отходящего из электродуговой печи газов, по аналогии с использованием для этих целей геотермального тепла [22].

Интересной областью применения пылевидных частиц ТК, которые можно получать размолом и сепарацией мелкодисперсных отходов, возникающих на операциях размола и фасовки целевого продукта, является их использование для изготовления рабочего тела преобразователей тепловой энергии (ПТЭ) [2], работа которых основана на термоэлектрическом и тепловольтаическом эффектах. ПТЭ из порошков ТК могут быть выполнены изотипными [23], содержащими области с разным типом проводимости [24], использоваться для преобразования природного и техногенного низкопотенциального тепла, включая концентрированное солнечное излучение [25], эксплуатироваться в условиях высокого уровня радиации и выполняться в корпусированном и, что важно, бескорпусном вариантах по технологии, совпадающей с применяемой в Научно-производственном центре Национальной Академии наук Республики Беларусь по материаловедению, разработанной ими для создания из ферромагнитных порошков изделий с заданными магнитными свойствами.

В заключение необходимо указать и на огромные перспективы применения МКЗ в технологии карбида кремния (SiC) [26], в особенности наноразмерных порошков этого материала, производство которого базируется в настоящее время на плазмометаллургическую технологию (ПМТ) [26, 27] и печной синтез (ПС) [28], имеющих различные варианты при своем аппаратном воплощении, обусловленные как задачей выпуска конкретного целевого продукта, так и разнообразием используемых УВ.

Возможный механизм ПС SiC из смесей МКЗ и УВ предложен в [26], согласно которому процесс карботермического восстановления МКЗ протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Как и в случае образования МКЗ, механизм синтеза SiC является многоканальным. Что особо интересно, в результате исследований была выделена и оценена роль размерного эффекта, то есть реальных размеров частиц МКЗ и УВ, вступающих в химическое взаимодействие, на что нами было также обращено внимание при разработке оптимизированных технологий бетонов, брикетирования МКЗ и создания на его основе 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, в свою очередь, повышение скорости взаимодействия 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. Образование в зоне контакта кремнезема с углеродом пленок кремнекислородного расплава увеличивает поверхность контакта и интенсифицирует процесс

восстановления. 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 [26], 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.

В отличие от ПС процесс образования SiC в плазмометаллургическом реакторе, в котором в качестве исходных реагентов используются МКЗ, природный газ метан и азотный плазменный поток, можно считать «одноканальным» [26], протекающим с участием паров кремния и циановодорода по схеме "пар-кристалл".

ПМТ, в отличие от ПС, позволяет получать продукт в виде нанопорошков с размером частиц 60–70 нм с минимальным количеством поверхностных дефектов, а также позволяет управлять процессом синтеза, например, путем регулирования состава газовой фазы, введением в нее определенных добавок, что обеспечивает получение SiC с заданными электрофизическими свойствами. В то же время с помощью ПС SiC на основе МКЗ может быть получен в виде микропорошка с размером частиц от 200 до 900 нм и выше, который также востребован в различных областях техники. Необходимо отметить, что температура синтеза при использовании МКЗ может быть заметно снижена по сравнению с традиционным вариантом ПС этого материала, 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 ПС SiC с размером частиц 0.2–1 мкм на основе использования брикетированной шихты, состоящей из МКЗ и сравнительно дешевого буроугольного полукокса [29]. При освоении в Узбекистане ПМТ нанопорошков карбида кремния может быть востребован опыт, описанный в [2-5], касающийся полной или частичной замены твердого УВ на основе древесного угля или кокса газообразным, а именно, природным газом, на 93% состоящим из метана. Важнейшей особенностью нашего предложения является обеспечение диссоциации молекулы CH_4 непосредственно на тракте его подачи в горн электродуговой печи за счет контакта метана с нагретой поверхностью никелевого катализатора, размещенного в полости центрального отверстия в графитовом электроде [2, 31]. Эти наработки представляют первоочередной интерес для внедрения в условиях отсутствия в Узбекистане и вообще в государствах Центральноазиатского региона собственного производства высококачественного древесного угля.

Оценим экономическую целесообразность использования МКЗ для изготовления порошков карбида кремния. Мировое валовое потребление этого материала составляет 600–700 тыс.т. в год и оценивается в 670 млн. долл. США [26, 28, 30]. Важнейшими областями использования SiC являются металлургия (около 45%), производство абразивов (до 30%) и огнеупоров (до 25%).

Маломасштабными по объему производства (менее 1%), но интенсивно развивающимися и имеющими наиболее высокие ценовые показатели, являются карбидкремниевые порошковые материалы, подразделяющиеся на порошки с размером частиц менее 1 мкм, так называемый "микронизированный карбид кремния», потребляемый производством керамики, и «нанопорошки или нанокарбид кремния», то есть порошки SiC с размером частиц менее 100 нм для

высококачественной конструкционной керамики и гальваники и в ряде новейших, актуальных и перспективных направлений науки и техники. Цены на SiC в последние несколько лет остаются стабильными и составляют в долларах США 1050–1850 $ за 1 тонну так называемых «черного» чистотой 99%, «зеленого» чистотой 99.5% и «огнеупорного» чистотой 95–98% сортов и видов порошков SiC.

Цены на ТК и ФС, наоборот, характеризуются нестабильностью, имеют тенденцию к понижению и составляют, н-р, для марок Кр0 и ФС 75 за 1 тонну соответственно 2300 и 1350 долларов США. Из сопоставления цен на ТК, ФС и упомянутые рядовые марки SiC следует, что производство карбида кремния, ориентированного на переработку МКЗ, стоимостью порядка 33 долларав США за тонну и с учетом гораздо меньшей энергоемкости технологического процесса по сравнению с изготовлением ТК и даже ФС, априори отличается более высокой рентабельностью. В особенности если производство SiC этих марок может быть территориально размещено вблизи производства ТК или ФС с обеспечением минимизации затратных перевозок МКЗ, имеющего малую насыпную плотность. Что же касается выпуска микронизированного SiC чистотой ~ 98% и ценой за 1 т 13000–15000 $, а тем более нанокарбида кремния чистотой ~98% и ценой 200000–250000 $, то их изготовление с использованием в качестве сырья отходов производства ТК представляется чрезвычайно экономически выгодным.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание модернизации технологии промышленного производства ТК и ФС в Республике Узбекистан с комплексом мероприятий по утилизации всех видов их отходов не только путем их возврата в основное производство и использования в строительных материалах и бетонах, но и в сфере рентабельных и наукоемких производств, каковыми являются синтез SiC всех описанных выше модификаций и изготовление новых видов ПТЭ, позволят поднять рентабельность карботермической технологии ТК и ФС и получить существенный экономический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А. Лохова, И.А. Макарова, С.В. Партманская. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема (Братск, БрГТУ, 2002).
2. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники (Ташкент, Navroz, 2018).
3. Б.М. Абдурахманов, М.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, У.М. Нуралиев, Узбек. физич. журн. **19**(5), 314-322 (2017).
4. B.M. Abdurakhmanov, Kh.B. Ashurov, M.Sh. Kurbanov, U.M. Nuraliev, Applied Solar Energy (USA) **50**, No 4, 282-286 (2014).
5. М.Ш. Курбонов. Автореферат дисс. на соискание уч. степ. д. т. н (Ташкент, 2018).
6. С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.М. Газизулин, Ю.Н. Воронов, Сталь №5, 83-85 (1992).
7. В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Бетон и железобетон № 8, 24-25 (1989).
8. С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, А.И. Твердоступов, Ю.Ф. Телков, Шахтное строительство №9, 26-28 (1990).
9. А.М. Шикирянский, Г.С. Фомин, М.А. Погорелов, М.А. Рысс, Е.А. Косачев. Строительный раствор. А.с. СССР № 1323545 С 04 В 28/08.

10. Р.Г. Милованова, В.Н. Семенова, А.И. Чупина. Строительный раствор. А.с. СССР № 637358 С 04 В 13/02.
11. Р.Г. Милованова, В.Е. Минеева, А.И. Чупина. Строительный раствор. А.с. СССР № 637359 С 04 В 13/06.
12. Л.И. Тренина, Е.И. Суркова. Обзорная информация Вып. №4, с. 17 (Москва, ВНИИЭСМ, 1975).
13. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Патент РУз IAP № 05998, «Способ определения оптимального количества микрокремнезема в кремнеземной части брикетируемой шихты для выплавки технического кремния или ферросилиция». Расмий ахборотнома, №10, 31.10.2019.
14. О.В. Кононова, А.О. Смирнов, Фундаментальные исследования № 9(2), 327-331 (2017).
15. В.Н. Строцкий, Е.В. Гордеева, В.М. Васькин, Е.С. Шитиков, Е.В. Федоров. Научные труды ОАО "ЦНИИС", вып. 219, 33–40 (2008).
16. Н.В. Коробов, Я.Д. Которажук, Д.С. Старчуков. Патент РФ № 2331602, 19.03.2007.
17. Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, П.Г. Комохов, И.В. Степанова, А.М. Сычева. Патент РФ № 2256630, 26.03.2004.
18. Е.С. Шитиков, В.Н. Строцкий, Е.В. Гордеева. Научные труды ОАО "ЦНИИС", вып. 220, 52–60 (2008) (Москва, ОАО ЦНИИС, 2008).
19. Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Патент РФ №2056353, 1996
20. В.И. Ремизникова, О.В. Спирина. Физико-химические основы строительной керамики (Казань, КГАСУ, 2016).
21. В.А. Свидерский, А.Е. Шило, Е.А. Пащенко, И.И. Чирикалов, А.И. Сидоренко. Керамическая масса. А.с. СССР №1291584, С 04 В38/00.
22. В.Н. Кашура, В.В. Потапов. Патент РФ № 2186025
23. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров. Патент РУз IAP № 04824, «Преобразователь энергии». Расмий ахборотнома №1, 31.01.2014.
24. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров, З.Н. Аладьина. Патент РУз IAP № 04831, «Преобразователь энергии». Расмий ахборотнома № 2, 28.02.2014.
25. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров. Патент РУз IAP № 04884, «Преобразователь солнечного излучения». Расмий ахборотнома №5, 30.05.2014.
26. Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев, Вестник Кузбасского ГТУ, Металлургия № 4, 103-110 (2014).
27. В.В. Руднева, Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургия, вып. №16, 75-81 (2006).
28. О.А. Полях, В.В. Руднева. Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография).Редактор Г.В. Галевский (Москва, Наука, 2007).
29. А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, вып. № 2(243), 114-121 (2016).
30. В.В. Руднева, Изв. вузов. Черная металлургия №12, 13–15 (2006).
31. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, Ш.И. Салихов. Патент РУз IAP № 05440 «Способ получения технического кремния». Расмий ахборотнома №8, 31.08.2017.