

УДК 621.921.26

КАРБИДИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА БУРОУГОЛЬНЫМ ПОЛУКОКСОМ

Аникин А.Е., ст. преподаватель кафедры теплоэнергетики и экологии (kafcmetsibsiiu.ru)

Галевский Г.В., д.т.н., профессор, директор Института металлургии и материаловедения

Руднева В.В., д.т.н., профессор кафедры цветных металлов и химической технологии

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Исследована при температурах 1873, 1923, 1973 К и длительности 5 – 30 мин карбидизация брикетированных моношихт, состоящих из микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и его сплавов, и различных углеродистых восстановителей: буроугольного и каменноугольного полукокса, коксовой мелочи и коксовой пыли. Установлено, что самые высокие показатели достигаются при карбидизации с использованием буроугольного полукокса Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна: выход карбида кремния составляет 97,00 – 97,62 % при содержании его в продуктах карбидизации 82,52 – 84,90 %. Определены оптимальные температурно-временные условия и показатели карбидизации: температура 1923 – 1973 К при длительности 20 – 15 мин. Преобладающей фазой в продуктах карбидизации является карбид кремния кубической структуры (β -SiC). В результате химического обогащения содержание SiC в карбиде достигает 90 – 91 %, т.е. выше, чем в абразивных микропорошках зернистостью 1 – 2 мкм. Эффективность обогащения от примесей оксидов и железа высока и составляет 87 – 95 %. Для карбида кремния характерно повышенное содержание кремнезема – более 7 %, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для производства карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземной связке. Карбид кремния получен в виде микропорошка с частицами неправильной формы размерного диапазона 0,2 – 1,0 мкм.

Ключевые слова: микрокремнезем, буроугольный полукокс, карбидизация, карбид кремния, микропорошок.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-2-105-111

Производство карбида кремния является одним из важнейших в структуре современной металлургии и составляет около 800 тыс. т в год [1, 2]. Крупнейшими сферами использования карбида кремния являются металлургия (около 45 % мирового спроса), производства абразивов (до 30 %) и огнеупоров (до 25 %). Специфика термомеханических, электрофизических, физико-химических свойств карбида кремния предопределяет следующие направления его традиционного и перспективного применения: материалы на связках; керамика конструкционная и функциональная; композиционные материалы и покрытия; поверхностное и объемное модифицирование материалов [2, 3].

Современное производство карбида кремния почти полностью основано на углеродотермическом способе Ачесона. По этому способу получение карбида кремния осуществляется периодическим блок-процессом в электропечах сопротивления мощностью 4,5 – 5,5 МВА при температуре 2500 – 2900 К. Полученный карбид кремния представляет собой кристаллы, сросшиеся в так называемые друзы (куски), которые после разборки электропечи подвергаются дроблению, обогащению и расसेву по фракциям. Товарной продукцией абразивных заводов является зерно карбида различной крупности: шлифзерно (2500 – 160 мкм), шлифпорошки (160 – 28 мкм), микропорошки (63 – 10 мкм), тонкие микропорошки (10 – 1 мкм). В настоящее время выпус-

кают три вида карбида кремния: черный, зеленый и электротехнический.

В течение достаточно длительного времени потребности металлургии, огнеупорного и керамического производств в карбиде кремния удовлетворялись за счет шлифматериалов абразивного назначения, что неоправданно повышало стоимость огнеупоров и керамики, а в металлургии в отдельных случаях делало применение карбида кремния технологически и экономически нецелесообразным. Ситуация усугублялась постоянным ростом цен на электроэнергию и ужесточением требований национальных экологических законодательств. В связи с этим главные производители карбида кремния – компании «Saint – Gobian» (Франция), «Exolon – ESK» (США – ФРГ), «Carborundum Co» (США), «H. Starck Co» (ФРГ) – и др. в 80-е годы разработали и освоили технологические процессы производства так называемого безразмольного карбида кремния, получаемого, как правило, из высокодисперсных шихт печным синтезом в виде микропорошков с последующим их химическим обогащением. В этот же период времени исследования в этом направлении проводились и в нашей стране и завершились с положительными научно-прикладными результатами, подтверждающими снижение температуры синтеза с 2500 – 2900 до 1900 К, продолжительности синтеза с 26 – 29 до 1 часа, расхода электроэнергии в 2 – 4 раза; достижение содер-

жания карбида кремния в продуктах синтеза до 90,0 % (по массе); получение карбида кремния в виде микропорошка крупностью 1 – 5 мкм; возможность использования для производства карбида кремния забалансового и техногенного сырья, например, низкокачественных песков, шунгитных пород, микрокремнезема, коксовых пылей и мелочи, полукоксов; перспективы реализации производства карбида кремния в непрерывном режиме, например, с использованием туннельных, трубчатых вращающихся, шахтных печей [4 – 7]. В связи с этим было принято решение о внедрении разработок на ряде предприятий Минстанкопрома. Однако прошедшие в стране на рубеже 80 – 90-х годов социально-экономические изменения не позволили реализовать намеченные планы.

Следовательно, научное и технологическое обоснование и реализация производства отечественного безразмольного карбида кремния остается актуальной задачей, имеющей важное прикладное значение. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение процессов карбидизации техногенного микрокремнезема полукоксом из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна, технологические свойства которого были исследованы ранее и подробно описаны в работах [8 – 12].

Исследование карбидизации микрокремнезема проводилось дискретным методом, включающим термическую обработку брикетированной шихты при заданных температурах и длительности и закалку продуктов карбидизации с последующим их химическим анализом.

Термическая обработка шихт проводилась в электропечи сопротивления с цилиндрическим графитовым нагревателем с внутренним диам. 0,075 м (печи Таммана). Контроль температуры в рабочем пространстве печи проводился с помощью вольфрам-рениевой термомпары ВР 5/20. Цилиндрические брикеты массой около $2,5 \cdot 10^{-3}$ кг и наружным диам. 0,015 м помещались в графитовые тигли. Три тигля одновременно устанавливались в рабочее пространство нагретой электропечи, нагревались в ней в течение 3 – 4 мин до температуры карбидизации, а затем выдерживались в ней в течение заданного периода времени – от 5 до 90 мин.

По окончании эксперимента графитовые тигли извлекались из электропечи, устанавливались в корундовые стаканы, которые плотно закрывались пробками и помещались на 10 мин в холодную воду для быстрого охлаждения продуктов карбидизации. Это позволяло предотвратить окисление продуктов карбидизации кислородом и влагой атмосферы. После охлаждения продукты карбидизации количественно, т.е. без потерь, извлекались из тиглей, взвешивались, помещались в платиновые емкости, заливались раствором смеси азотной и фтористоводородной кислот концентрацией соответственно 7,5 – 12,5 и 2,0 – 3М, взятых в объемном отношении 1:(3 ÷ 5), и кипятились в течение 2,5 – 3,0 ч.

Обработка карбида кремния смесью азотной и фтористоводородной кислот обеспечивает удаление примесей алюминия, магния, кальция, железа, марганца, никеля, хрома, меди, натрия, калия, кремния и их оксидов и эффективна для порошков карбида кремния крупностью от 5 до 200 мкм. В присутствии азотной кислоты металлические примеси и их оксиды образуют растворимые нитратные комплексы, в то время как при обработке одной фтористоводородной кислотой могут образовываться нерастворимые фториды.

После остывания нерастворимый остаток, представляющий собой карбид кремния с примесью свободного углерода, отфильтровывался на бумажном фильтре, промывался на фильтре дистиллированной водой и ацетоном, высушивался до постоянной массы и взвешивался. После этого нерастворенный остаток подвергался в соответствии с рекомендациями [13 – 15] окислительному обжигу для рафинирования от свободного углерода при температуре 1073 – 1123 К в течение 1,5 – 2,0 ч. По убыли массы рассчитывались содержания в продуктах карбидизации свободного углерода и карбида кремния. По среднему для трех тиглей содержанию карбида кремния рассчитывали его выход как отношение массы практически полученного карбида к теоретически возможной.

При проведении исследований использовалась шихта трех видов: 1 – брикетированная – микрокремнезем, образующийся при производстве кремния (МК-Кр) и высококремнистого ферросилиция (МК-ФС), содержащий диоксида кремния 93,92 и 93,00 % соответственно с удельной поверхностью 25 000 м²/кг. Восстановителями служили: буроугольный полукокк из угля Березовского месторождения (БПК), содержащий 81,9 % углерода; 9,5 % летучих; 8,6 % золы, с удельной поверхностью 260 000 м²/кг; каменноугольный полукокк (КПК) производства Ленинск-Кузнецкого завода полукоксования; коксовая пыль, коксовая мелочь. 2-й вид шихты – порошкообразная – это микрокремнезем МК-ФС и МК-Кр с буроугольным полукоксом; 3 – стандартная карбидная Волжского абразивного завода (кварцевый песок – нефтекос). Коксовая мелочь, представленная в основном фракцией –10 мм, дополнительно диспергировалась в шаровой мельнице до уровня –10 мкм. Порошкообразная шихта приготавливалась тщательным перемешиванием компонентов вручную. В составе стандартной карбидной шихты использовались обогащенный кварцевый песок Гусаровского месторождения, содержащий: 99,20 % SiO₂; 0,30 % Fe₂O₃; 0,30 % Al₂O₃; 0,10 % CaO; 0,10 % MgO; 4,7 % влаги, крупностью 1 ÷ 10 мм с преимущественным содержанием фракций 1,6 ÷ 1,0 мм (45 %), 3,5 ÷ 1,6 мм (40 %), а также нефтекос марки К 30, содержащий: 0,7 % золы; 10,0 % летучих; 4,0 % влаги; 1,5 % серы; 83,8 % углерода, крупностью 2 ÷ 0 мм с преимущественным содержанием фракции 1 ÷ 0 мм не менее 65 %. Во всех

случаях использовались шихты стехиометрического для получения карбида состава.

Экспериментальному исследованию предшествовал теоретический расчет прогнозируемого состава карбида кремния для различных шихт. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Анализ результатов позволяет сделать следующие технологически значимые выводы:

- 1) самый высокий выход карбида кремния (85 – 87 %) прогнозируется для шихт микрокремнезем – БПК, самый низкий (78 – 82 %) для шихт микрокремнезем – высокозольные углеродистые восстановители (коксовая мелочь и коксовая пыль);
- 2) получение карбида кремния, соответствующего по химическому составу действующему стандарту, прогнозируется лишь при использовании традиционной карбидной шихты из высококачественного сырья – обогащенного кварцевого песка и нефтекоса;
- 3) содержание карбида в продуктах карбидизации остальных шихт составляет 78 – 85 %, что зна-

чительно ниже допустимого (не менее 93 – 97 % для микропорошков зернистостью М3 – М10);

- 4) получение кондиционного безразмольного карбида кремния с использованием техногенного сырья представляет собой достаточно сложную технологическую задачу, для решения которой потребуются, по-видимому, двухстадийная схема, включающая карбидизацию шихты и последующее химическое обогащение карбида;
- 5) прогнозируемые для обоих видов микрокремнезема результаты достаточно близки, что подтверждает целесообразность применения их в составе шихт для получения карбида кремния.

Экспериментально исследовалось влияние на выход карбида кремния вида микрокремнезема и углеродистого восстановителя, способа подготовки шихты, температуры термической обработки и длительности изотермической выдержки. При этом исследование проводилось в два этапа. Первый этап включал опробирование шихт, содержащих микрокремнезем МК-ФС и МК-Кр и различные углеродис-

Т а б л и ц а 1

Показатели карбидизации микрокремнезема МК-ФС (числитель) и кварцевого песка и микрокремнезема МК-Кр (знаменатель) различными углеродистыми восстановителями при температуре 1973 К и длительности 30 мин

Table 1. Carbidity indicators of MK-FS microsilica (numerator) and quartz sand and MK-Kr microsilica (denominator) with different carbon deoxidizers at the temperature of 1973 K and durability of 30 min

Шихта	Содержание, %	Прогнозируемый состав карбида кремния, %								Содержание SiC в продуктах карбидизации, %	Выход SiC, %
		SiC	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	SiO ₂	C _{св}	V ₂ O ₃		
МК-ФС МК-Кр	58,80	Брикетируемая моношихта								82,52	97,01
	58,04										
БПК	42,20	85,22	0,95	5,02	2,16	1,89	4,34	0,42	0,02	84,90	97,62
	41,96	87,10	0,97	4,88	0,50	1,30	4,40	0,85	0,02		
МК-ФС МК-Кр	59,00	82,16	3,64	1,61	1,80	1,97	8,40	0,42	0,01	62,50	80,43
	58,76	83,71	3,33	1,46	0,29	1,55	8,73	0,82	0,01		
Коксовая пыль	41,00									63,65	81,03
	41,24										
МК-ФС МК-Кр	57,20	77,90	5,12	1,48	2,21	2,07	10,80	0,38	0,01	52,26	60,21
	56,50	78,58	5,29	1,20	0,65	2,39	11,12	0,78	0,01		
Коксовая мелочь	42,80									52,20	62,43
	43,50										
МК-ФС МК-Кр	54,50	82,60	3,44	1,70	2,46	2,39	7,00	0,41	0,02	59,72	85,32
	54,24	82,96	3,53	1,71	2,49	2,42	6,76	0,40	0,02		
КПК	45,50									71,83	86,01
	45,76										
Кварцевый песок Нефтекос К30	59,60	97,55	0,46	0,17	0,17	0,14	1,00	0,45	0,06	47,16	48,03
	40,40										
МК-ФС МК-Кр	58,80	Порошкообразная шихта								79,20	93,05
	58,04										
БПК	42,20	85,22	0,95	5,02	2,16	1,89	4,34	0,42	0,02	81,43	93,57
	41,96	87,10	0,97	4,88	0,50	1,30	4,40	0,85	0,02		

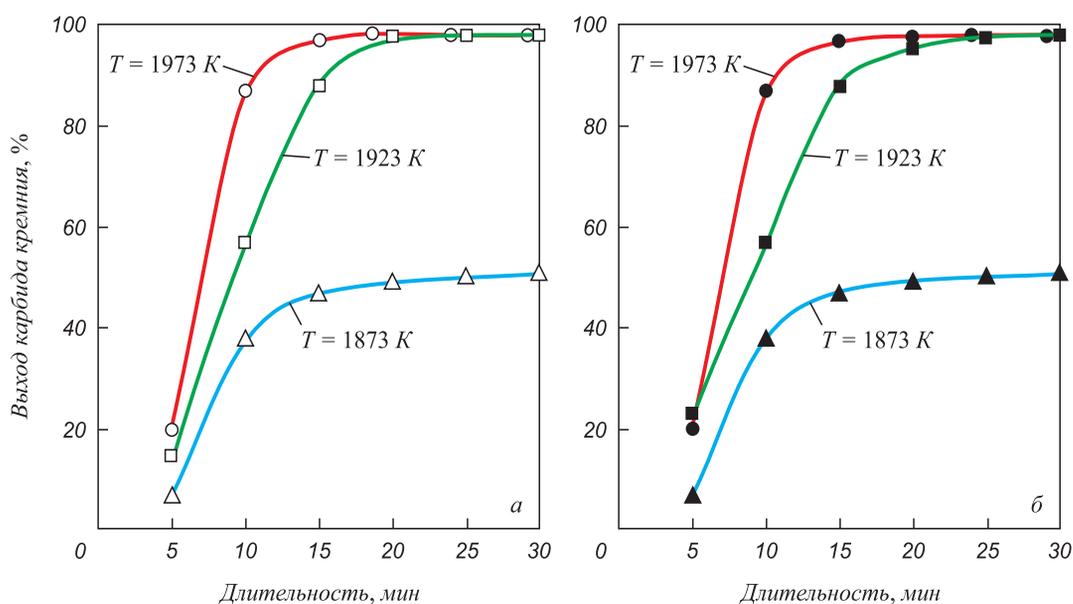
тые восстановители (БПК, КПК, коксовые пыль и мелочь), в брикетированном и порошкообразном видах при одинаковых условиях – температуре 1973 К и длительности карбидизации 30 мин и выборе наиболее перспективных вариантов. На втором этапе исследовались температурно-временные условия реализации наиболее перспективных технологических вариантов. Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рисунке.

Можно видеть (см. табл. 1), что самые высокие показатели достигаются при карбидизации брикетированной моношихты, состоящей из микрокремнезема МК-Кр, МК-ФС и БПК: выход карбида составляет 97,62 и 97,01 % при содержании карбида в продуктах карбидизации 84,90 и 82,52 % соответственно. При использовании этих же шихт в порошкообразном состоянии показатели чуть ниже: 93,57 и 93,05, 81,43 и 79,20 % соответственно. Для остальных шихт выход карбида кремния составляет: микрокремнезема МК-Кр, МК-ФС – КПК 86,01 и 85,32 % – коксовая пыль 81,03 и 80,43 %, коксовая мелочь 62,43 и 60,21 %, кварцевый песок – нефтекс 48,03 %. Эффективность применения БПК обусловлена его высокими реакционной способностью, пористостью, удельной поверхностью, значительно превышающими таковые для остальных используемых углеродистых восстановителей.

Исследование температурно-временных условий карбидизации шихт, состоящих из микрокремнезема МК-Кр, МК-ФС–БПК, проводилось при температурах

1873, 1923, 1973 К при длительности термической обработки 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин. Результаты исследований представлены на рисунке. Можно видеть, что в обоих случаях процесс карбидообразования начинается с первых минут и уже к 5-й минуте выход карбида при температурах карбидизации 1873, 1923, 1973 К составляет 5,23 – 7,21, 17,06 – 22,30, 20,20 – 23,51 %. Процесс карбидизации завершается при температуре 1973 К к 15-й минуте, при 1923 К – к 20-й минуте. Содержание карбида в продуктах термической обработки шихт составляет 92,50 % для МК-ФС и 94,90 % для МК-Кр. Такие температурно-временные условия карбидообразования подтверждаются результатами исследования фазового состава продуктов термической обработки. Так, установлено, что в обоих случаях к 10-й минуте преобладающей фазой является карбид кремния кубической структуры (β -SiC), частично перестраивающийся при температуре 1923 – 1973 К и длительности термической обработки 50 – 90 мин в гексагональную (α -SiC_{II}). При карбидизации шихты, состоящей из микрокремнезема МК-ФС–БПК, ему сопутствует α -железо. Во всех исследованных образцах также присутствует стеклообразная фаза, образованная, по-видимому, силикатами кальция, магния и железа.

В результате химического обогащения содержание SiC в карбиде достигает 90 – 91 %, т.е. превышает уровень, регламентированный для абразивных микропорошков зернистостью 1 – 2 мкм. Эффективность обогащения от примесей оксидов и железа достаточно



Зависимость выхода карбида кремния, %, от температуры, К, и длительности термической обработки, мин, для шихты МК-ФС – БПК (а) и МК-Кр – БПК (б):

Δ – (7,21 ÷ 53,13) ± (0,20 ÷ 1,13); \square – (17,06 ÷ 96,82) ± (0,55 ÷ 1,35); \circ – (20,20 ÷ 97,01) ± (0,61 ÷ 1,45);
 \blacktriangle – (5,23 ÷ 46,26) ± (0,19 ÷ 1,11); \blacksquare – (22,30 ÷ 96,78) ± (0,59 ÷ 1,33); \bullet – (23,51 ÷ 97,62) ± (0,67 ÷ 1,38)

Dependence of silicon carbide yield, % on the temperature, K and durability of thermal treatment, min for charge MK-FS – BPK (a) and MK-Kr – BPK (b):

Δ – (7.21 ÷ 53.13) ± (0.20 ÷ 1.13); \square – (17.06 ÷ 96.82) ± (0.55 ÷ 1.35); \circ – (20.20 ÷ 97.01) ± (0.61 ÷ 1.45);
 \blacktriangle – (5.23 ÷ 46.26) ± (0.19 ÷ 1.11); \blacksquare – (22.30 ÷ 96.78) ± (0.59 ÷ 1.33); \bullet – (23.51 ÷ 97.62) ± (0.67 ÷ 1.38)

высока и составляет 87–95 %. Для карбида кремния характерно повышенное содержание кремнезема – более 7 %, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для производства карбидокремниевых огнеупоров на кремнеземной связке, содержащих обычно 84–89 % SiC и 6–12 % SiO₂.

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и диапазон изменения его основных характеристик для серии из пяти параллельных опытов приведены в табл. 2. Можно видеть, что исследованные технологические варианты обеспечивают получение карбида кремния с воспроизводимыми фазовым, химическим и гранулометрическим составами и могут рассматриваться в качестве технологической основы для проектирования промышленного производства безраз-

мольного карбида кремния из брикетированной высокодисперсной шихты микрокремнезем – буроугольный полукокс.

Выводы. Исследована при температурах 1873, 1923, 1973 К и длительности 5–30 мин карбидизация брикетированных моношихт – микрокремнезем, образующийся при производстве кремния и его сплавов, – различные углеродистые восстановители. Установлена эффективность применения полукокса из бурых углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Определены оптимальные температурно-временные условия и показатели карбидизации: температура 1923–1973 К при длительности 20–15 мин, выход карбида кремния 96,8–97,6 %. При карбидизации образуется микропорошок карбида

Таблица 2

Оптимальные условия получения и обогащения карбида кремния и его характеристики

Table 2. Optimum conditions of receiving and enrichment of silicon carbide and its characteristics

Условия получения и обогащения карбида кремния и его основные характеристики	Микрокремнезем	
	МК-ФС + БПК	МК-Кр + БПК
Состав шихты, %:		
– микрокремнезем (МК)	58,80	58,04
– буроугольный полукокс (БПК)	42,20	41,96
Удельная поверхность компонентов шихты, м ² /кг:		
– микрокремнезем	20 000 – 22 000	
– буроугольный полукокс	255 000 – 265 000	
Температура карбидизации шихты, К	1923 – 1973	
Длительность карбидизации шихты, мин	25 – 20	
Химическое обогащение продуктов карбидизации:		
– концентрация раствора соляной кислоты, %	35	
– соотношение Т:Ж	1:2	
– температура, К	383	
– длительность, ч	3	
Фазовый состав	β-SiC	
Химический состав, %:		
SiC	90,42 – 90,86	90,94 – 91,18
Al ₂ O ₃	0,10 – 0,25	0,10 – 0,15
CaO	0,32 – 0,53	0,37 – 0,49
MgO	0,12 – 0,18	0,03 – 0,10
Fe	0,08 – 0,12	0,05 – 0,11
SiO ₂	7,32 – 7,94	6,97 – 7,13
C _{св.}	0,41 – 0,54	0,63 – 0,81
Si _{св.}	0,13 – 0,17	0,23 – 0,27
Выход карбида кремния, %	96,84 – 97,12	97,31 – 97,63
Крупность и морфология частиц карбида кремния:		
– удельная поверхность, м ² /кг	8000 – 9000	
– размерный диапазон, мкм	0,2 – 1,0	
– форма	неправильная	

кубической структуры с размерным диапазоном частиц 0,2 – 1,0 мкм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаршин А.П., Шумячер В.М., Пушкарев О.И. Абразивы и материалы конструкционного назначения на основе карбида кремния. – Волгоград: изд. ВолГАСУ, 2008. – 189 с.
2. Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния. Том Дополнительный. Плазмометаллургическое производство карбида кремния : развитие теории и совершенствование технологии. – М.: Фланта : Наука, 2008. – 387 с.
3. Уманский А.П., Душко О.В., Пушкарев О.И. Композиционные износостойкие материалы на основе карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 2. С. 22 – 24.
4. Полях О.А., Якушевич Н.Ф. Оценка возможности и целесообразности использования мелкодисперсных кремнеземсодержащих материалов в восстановительных процессах // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 1999. Вып. 8. С. 29 – 40.
5. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии. 2002. – 704 с.
6. Якушевич Н.Ф., Полях О.А. Технология углетермического синтеза микропорошков карбида кремния. – В кн.: Новые материалы и технологии. – М.: МГАТУ, 1994. С. 32 – 35.
7. А.С. СССР 1730035: Способ получения карбида кремния / В.М. Динельт, В.И. Ливенец; опубл. 16.08.1992; бюл. № 22.
8. Страхов В.М. Проблемы с углеродистыми материалами для рудной и химической электротермии и пути их решения // Кокс и химия. 2010. № 8. С. 29 – 33.
9. Страхов В.М. Альтернативные углеродистые восстановители для ферросплавных производств // Кокс и химия. 2009. № 1. С. 20 – 25.
10. Исламов С.Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо // Уголь. 2012. № 3. С. 64 – 66.
11. Улановский М.Л. Формирование заданных свойств углеродистого восстановителя для электротермических процессов // Кокс и химия. 2000. № 4. С. 14 – 20.
12. Нефедов П.Я. О требованиях к качеству углеродистых восстановителей для процессов рудной электротермии // Кокс и химия. 2000. № 8. С. 24 – 32.
13. Пат. РФ 2060935. Способ очистки карбида кремния / В.П. Исаков, К.С. Юдина, Ю.А. Филиппов; опубл. 27.05.1996; бюл. № 24.
14. Галевский Г.В., Руднева В.В., Галевский С.Г. Особенности применения традиционных методов исследования физико-химических и технологических свойств тугоплавких карбидов и боридов для аттестации их высокодисперсного состояния // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии. 2003. № 12. С. 78 – 86.
15. Руднева В.В. Галевский Г.В. Термоокислительная устойчивость микропорошков тугоплавких карбидов и боридов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 20 – 24.

Поступила 18 декабря 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. No. 2, pp. 105–111.

CARBIDIZATION OF TECHNOGENIC MICROSILICA BY BROWN-COAL SEMI-COKE

A.E. Anikin, G.V. Galevskii, V.V. Rudneva

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. The paper presents the researches at the temperatures of 1873, 1923, 1973 K and duration of 5 – 30 min of carbidization of briquetted monocharges, consisting of microsilica, formed at the production of silicon and its alloys and different carbon deoxidizers: brown coal and coal-mine semi-cokes, coke fines and coke dust. It has been established that the highest indicators are reached at carbidization with the use of brown coal semi-coke of Berezovskii deposits of Kansk-Achinsk basin: the yield of silicon carbide is 97.00 – 97.62 % at its content in the products of carbidization of 82.52 – 84.90 %. The optimum temperature-time conditions and the indicators of carbidization have been defined, namely: the temperature of 1923 – 1973 K at the duration of 20 – 15 min. The dominant phase in the products of carbidization is silicon carbide of a cubic structure (β -SiC). As a result of chemical enrichment, the content of SiC in carbide is 90 – 91 %, i.e. it is higher than in abrasive micropowders with the granularity of 1 – 2 μ m. The enrichment efficiency from the impurity of oxides and iron is high and makes 87 – 95 %. For silicon carbide a high content of silica is typical – more than 7 %; that allows considering it as a perspective material for the production of carbide-silicic refractory materials on a silica band. Silicon carbide has been received in the form of micropowder with the particles of irregular form with a size diapason of 0.2 – 1.0 μ m.

Keywords: microsilica, brown coal semicoke, carbidization, silicon carbide, micropowder.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-2-105-111

REFERENCES

1. Garshin A.P., Shumyacher V.M., Pushkarev O.I. *Abrazivy i materialy konstruktivnogo naznacheniya na osnove karbida kremniya* [Abrasive and materials of constructional appointment on the basis of silicon carbide]. Volgograd: izd. VolGASU, 2008, 189 p. (In Russ.).
2. Rudneva V.V. *Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve karbida kremniya: monografiya v 3 t. Tom Dopolnitel'nyi. Plazmometalurgicheskoe proizvodstvo karbida kremniya: razvitie teorii i sovershenstvovanie tekhnologii* [Nanomaterials and nanotechnologies in production of carbide of silicon. Plasma metallurgical production of carbide of silicon: development of the theory and improvement of technology]. Moscow: Flinta: Nauka, 2008, 387 p. (In Russ.).
3. Umanskiy A.P., Dushko O.V., Pushkarev O.I. Composite wearproof materials on the basis of silicon carbide. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2009. no 2, pp. 22–24. (In Russ.).
4. Polyakh O.A., Yakushevich N.F. Assessment of opportunity and expediency of use the fine containing silica materials in recovery processes. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi sekcii RAEN. Otdelenie metallurgii*. 1999, vol. 8, pp. 29–40. (In Russ.).
5. Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Ferrosilicium electrometallurgy]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2002, 704 p. (In Russ.).
6. Yakushevich N.F., Polyakh O.A. *Tekhnologiya ugletermicheskogo sinteza mikroporoshkov karbida kremniya* [Technology of coal thermal synthesis of micropowders of silicon carbide]. In: *Novye materialy i tekhnologii* [New materials and technologies]. Moscow: MGATU, 1994, pp. 32–35. (In Russ.).
7. Dinel't V.M., Livenets V.I. *Sposob polucheniya karbida kremniya* [Way of receiving of silicon carbide]. Certificate of authorship USSR no. 1730035, *Byulleten' izobretenii*. 1992, no. 22. (In Russ.).
8. Strakhov V.M. Problems with carbonaceous materials for an ore and chemical electrothermie and a ways of their decision. *Koks i khimiya*. 2010, no. 8, pp. 29–33. (In Russ.).
9. Strakhov V.M. Alternative carbon reducing agents for ferroalloy production. *Coke and Chemistry*. 2009, vol. 52, no. 1, pp. 19–22.
10. Islamov S.R. Processing of low-grade coals into high-calorific fuel. *Ugol'*. 2012, no. 3, pp. 64–66. (In Russ.).

11. Ulanovskii M.L. Formation of the set properties of a carbonaceous reducer for electrothermal processes. *Koks i khimiya*. 2000, no. 4, pp. 14–20. (In Russ.).
12. Nefedov P.Ya. About requirements to quality of carbonaceous reducers for processes of an ore electrothermie. *Koks i khimiya*. 2000, no. 8, pp. 24–32. (In Russ.).
13. Isakov V.P., Yudina K.S., Filippov Yu.A. *Sposob ochildki karbida kremniya* [Way of purification of silicon carbide]. Patent RF no. 2060935. *Byulleten' izobretenii*. no. 24, 1996. (In Russ.).
14. Galevskii G.V., Rudneva V.V., Galevskii S.G. Features of application of traditional methods of research of physical chemical and technological properties of refractory carbides and borides for certification of their high-disperse state. *Vestnik gorno-metallurgicheskoi seksii RAEN. Otdelenie metallurgii*. 2003, no. 12, pp. 78–86. (In Russ.).
15. Rudneva V.V. Galevskii G.V. Thermooxidizing stability of nanopowders of refractory carbides and borides. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 4, pp. 20–24. (In Russ.).

Information about the authors:

A.E. Anikin, Senior Lecturer of the Chair “Thermal Power and Ecology” (kafcmetsibsiiu.ru)

G.V. Galevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute of Metallurgy and Materials

V.V. Rudneva, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Non-ferrous Metallurgy and Chemical Engineering”

Received December 18, 2014