

УДК 621.921.26

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА С БУРОУГОЛЬНЫМ ПОЛУКОКСОМ\*

*Аникин А.Е., старший преподаватель кафедры теплоэнергетики и экологии*

*Галевский Г.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой металлургии*

*цветных металлов и химической технологии (kafcmet@sibsiu.ru)*

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

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

**Аннотация.** Проведено термодинамическое моделирование высокотемпературных взаимодействий микрокремнезема и буроугольного полукокса. Расчет равновесных составов систем Si–O–C и Si–O–C–H проводился «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных химических взаимодействий PLASMA. Установлено, что в обеих системах процесс карбидообразования является доминирующим. При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах восстановления карбида кремния достигается при температуре 1700 К, а при 10 %-м недостатке углерода – при 1900 К. Введение в систему водорода фактически не влияет на процесс карбидообразования, что обусловлено низким (менее 0,001 моль) содержанием углеводородов и углеводородных радикалов в газовой фазе при температурах карбидообразования. В системе Si–O–C равновесная степень превращения кремния в карбид не превышает 0,97, что соответствует содержанию монооксида кремния в газовой фазе 0,02 моль, вследствие чего из шихты стехиометрического состава (SiO<sub>2</sub> + 3C) получить однофазный, не содержащий свободный углерод, карбид кремния невозможно. Этого можно избежать при использовании шихты с некоторым (примерно 10 %) недостатком углерода-восстановителя.

**Ключевые слова:** кремнезем, буроугольный полукок, термодинамическое моделирование, «константный» метод, карбид кремния.

Исследование взаимодействия техногенного микрокремнезема с буроугольным полукоксом представляет значительный научный интерес для создания технологических основ производства так называемого безразмольного карбида кремния, т.е. его микропорошка крупностью менее 10 мкм, востребованного в технологии огнеупоров и керамики. Свойства микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и его сплавов, и полукокса из бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна ранее исследованы и описаны в работах [1, 2].

Термодинамическое моделирование проведено с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида кремния (соотношения компонентов, температуры и давления в системе), определения равновесных показателей процесса (степени превращения сырья в карбид, составов газообразных и конденсированных продуктов), оценки вклада в процессы карбидообразования отдельных реакций, обеспечивающих в исследуемых условиях эффективную переработку сырья. В связи с использованием в процессе в качестве сырья микрокремнезема, содержащего до 92–95 % SiO<sub>2</sub> и буроугольного полукокса с содержанием летучих от 10,0 до 0,5 %, объектами исследования были системы Si–O–C и Si–O–C–H. Первую исследовали ранее

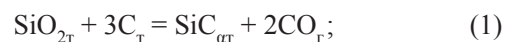
при изучении процессов выплавки кристаллического кремния в руднотермических электропечах, получении карбида кремния в электропечах сопротивления по способу Ачесона и плазмометаллургическому способу. Результаты исследований описаны, проанализированы и обобщены в работах [3–6].

В работе [4] равновесные составы системы Si–O–C рассчитаны в интервале температур 1673–2973 К с шагом 100 К при давлении  $P$  газовой фазы 0,1 МПа и соотношении Si–O–C = 1:2:2 (моль), т.е.  $C_T/SiO_{2T} = 2/1$  для двух вариантов:

- без учета структурных несовершенств твердых компонентов шихты;
- с учетом влияния их дисперсности и структурной дефектности.

Во втором случае удельную поверхность диоксида кремния изменяли в пределах 1300–24 000 м<sup>2</sup>/кг, графита – 2600–250 000 м<sup>2</sup>/кг. Полученные данные позволили установить последовательность химических реакций, протекающих в системе, по мере повышения температуры, а также схему полиморфных превращений кремнезема. В первом случае восстановительный процесс в системе протекает через три основные стадии по следующим реакциям:

при 1773–1873 К

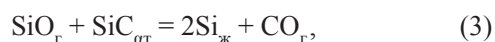


\* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

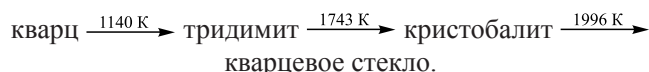
при 1873 – 2173 К



при 2573 – 2973 К

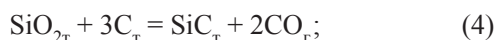


а полиморфные превращения кремнезема происходят по схеме:

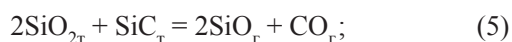


Во втором случае с повышением дисперсности графита температурные интервалы протекания основных взаимодействий смещаются в сторону более низких температур, а полнота взаимодействий повышается. Так, для графита с удельной поверхностью 250 000 м<sup>2</sup>/кг схема процесса восстановления имеет вид:

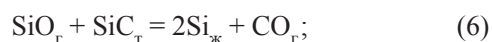
при 1673 – 1773 К



при 1773 – 1973 К



при 2173 – 2873 К

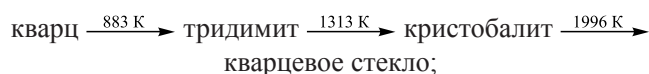


при 2773 – 2873 К



Повышение дисперсности диоксида кремния не влечет за собой изменений картины равновесия, но существенно влияет на температурную зависимость его полиморфных превращений. При этом их схемы низкотемпературной модификации кремнезема – кварца в зависимости от величины его удельной поверхности выглядят следующим образом:

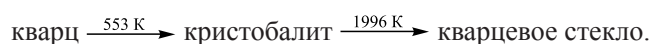
при  $S_{\text{уд}} = 11\,700 \text{ м}^2/\text{кг}$



при  $S_{\text{уд}} = 17\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$



при  $S_{\text{уд}} = 20\,000 \text{ м}^2/\text{кг}$



В работе [4] отмечает, что с точки зрения технологии производства кремния, его сплавов и соединений с использованием окускованной шихты, снижение температур полиморфных превращений кремнезема может вызвать уменьшение термической прочности кусков.

Систему Si–O–C–H исследовали в работе [7], содержащей выводы о том, что водород не принимает непосредственного участия в восстановлении кремнезема. Это исключает возможность протекания реакции  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$ , но способствует смещению области стабильности продуктов восстановления (кремния и его карбида) в область более низких (до 30 – 60 °С) температур и изменяет условия существования фаз. Результаты получены для общего давления в системе 0,1 МПа.

Расчет равновесных составов систем Si–O–C и Si–O–C–H проводился «константным» методом [8], основанном на совместном решении системы уравнений, включающей закон действующих масс, материальный баланс, суммарное число молей газовой смеси, условия существования конденсированных фаз, а также закон Дальтона. Расчеты выполняли с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий PLASMA, имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчетах рассматривали область температур 800 – 2000 К при различном давлении в системе: от 0,10 до 0,0001 МПа. Расчеты проводили с шагом в 100 К. Исходными данными служили константы равновесия реакций образования соединений из элементов, приведенные в работе [9].

Принятые для расчетов составы газовой и конденсированной фаз исследуемых систем приведены ниже:

Состав фаз	
газовой	конденсированной
<i>Система Si – O – C</i>	
Si, Si <sup>+</sup> , Si <sup>-</sup> , Si <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> , O, O <sub>2</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , SiO, SiC, SiC <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> C, CO, CO <sub>2</sub>	Si, SiO <sub>2</sub> , C, SiC
<i>Система Si – O – C – H</i>	
Si, Si <sup>+</sup> , Si <sup>-</sup> , Si <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> , O, O <sub>2</sub> , C, C <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>5</sub> , H, H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>3</sub> H, C <sub>4</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , SiO, SiC, SiC <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> C, CO, CO <sub>2</sub>	Si, SiO <sub>2</sub> , C, SiC

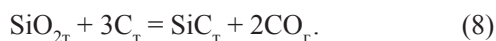
Выбор в исследуемых системах соотношений исходных компонентов определялся стехиометрией реакции образования карбида кремния и составом шихтовых материалов. Соотношения и давления, выбранные для расчетов, приведены в табл. 1.

Результаты расчетов равновесных составов систем Si–O–C и Si–O–C–H приведены на рисунке и в

Соотношения компонентов в исследуемых системах

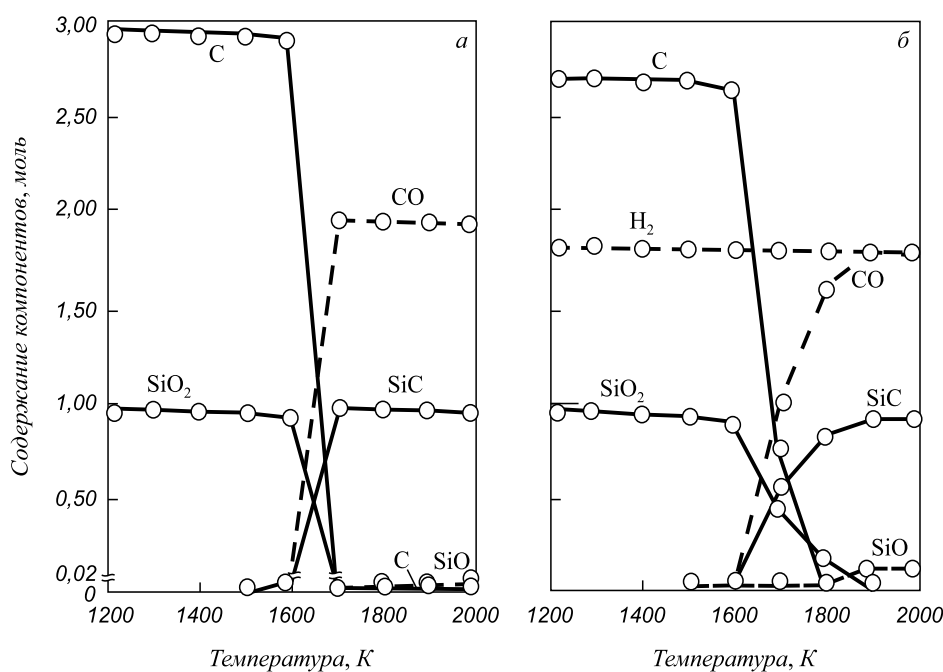
Соотношение компонентов, моль	Примечание
Si:O:C = 1:2:3; P = 0,1 МПа	По стехиометрии для реакции (8)
Si:O:C = 1:2:3; P = 0,01 МПа	По стехиометрии для реакции (8)
Si:O:C = 1:2:3; P = 0,0001 МПа	По стехиометрии для реакции (8)
Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6; P = 0,1 МПа	10 %-й недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6; P = 0,01 МПа	10 %-й недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)
Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6; P = 0,0001 МПа	10 %-й недостаток углерода по сравнению со стехиометрией для реакции (8)

табл. 2, 3. Можно видеть, что в обеих системах процесс карбидообразования является доминирующим:



При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах карбида кремния достигается при температуре 1700 К, а при 10 %-м недостатке углерода – при 1900 К. Введение в систему водорода фактически не влияет на процесс карбидообразования, что обусловлено крайне низким (менее 0,001 моль) содержанием в газовой фазе в температурной области карбидообразования угле-

водородов и углеводородных радикалов. В системе Si–O–C равновесная степень превращения кремния в карбид не превышает 0,97, что соответствует содержанию монооксида кремния в газовой фазе 0,02 моль. Вследствие этого из шихты стехиометрического состава (SiO<sub>2</sub> + 3C) получить однофазный, не содержащий свободный углерод, карбид кремния невозможно (табл. 2). Этого можно избежать при использовании шихты с некоторым (примерно 10 %) недостатком углерода-восстановителя (табл. 3). В этом случае в системе появляется область сосуществования карбида кремния и избыточного кремнезема. При этом температурная область сосуществования этих фаз



Зависимость равновесного состава системы Si–O–C от температуры при соотношении Si:O:C = 1:2:3 (а) и системы Si–O–C–H от температуры при соотношении Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6 (б) при давлении P = 0,1 МПа:

— и - - - - конденсированные и газообразные продукты

Dependence of equilibrium structure of Si–O–C system from temperature at ratio Si:O:C = 1:2:3 (a) and Si–O–C–H systems from temperature at ratio Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6 (b) with a pressure of P = 0,1 MP as:

— and - - - - the condensed, gaseous products

Равновесные концентрации конденсированных продуктов взаимодействия в системе Si–O–C при соотношении компонентов Si:O:C = 1:2:3

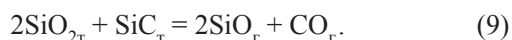
T, К	Равновесная концентрация, %, при								
	P = 0,1 МПа			P = 0,01 МПа			P = 0,0001 МПа		
	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC
800	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0
900	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0,02
1000	62,5	37,5	0	62,5	37,5	0,01	62,2	37,3	0,52
1100	62,5	37,5	0	62,4	37,4	0,2	0	0,3	99,71
1200	62,5	37,5	0	61,0	36,7	2,3	0	0,4	99,60
1300	62,5	37,5	0	0	0,2	99,8	0	0,6	99,40
1400	61,8	37,1	1,1	0	0,2	99,8	0	1,0	99,00
1500	61,0	36,8	2,2	0	0,3	99,7	0	1,3	98,70
1600	53,7	32,5	13,8	0	0,4	99,6	0	2,0	98,00
1700	0	0,6	99,4	0	0,6	99,4	0	2,8	97,20
1800	0	0,8	99,2	0	0,9	99,1	0	3,7	96,30

Таблица 3

Равновесные концентрации конденсированных продуктов взаимодействия в системе Si–O–C–H при соотношении компонентов Si:O:C:H = 1:2:2,7:3,6

T, К	Равновесная концентрация, %, при								
	P = 0,1 МПа			P = 0,01 МПа			P = 0,0001 МПа		
	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC	SiO <sub>2</sub>	C	SiC
900	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0
1000	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0,001
1100	64,94	35,06	0	64,94	35,06	0,002	64,84	35,00	0,16
1200	64,94	35,06	0	64,74	36,04	0,04	62,54	33,86	3,60
1300	64,94	35,06	0	64,54	35,94	0,30	12,47	0	87,53
1400	64,92	35,06	0,03	62,84	34,53	2,63	8,95	0	91,05
1500	63,97	34,51	1,52	51,27	26,61	22,12	0	0	100,00
1600	60,75	32,15	7,10	11,35	0	88,65	0	0	100,00
1700	25,57	8,89	65,54	0	0	100,00	0	0	100,00
1800	9,33	0	90,67	0	0	100,00	0	0	100,00
1900	0	0	100,00	0	0	100,00	0	0	100,00

тем шире, чем выше давление в системе. В этих условиях карбид кремния сам является восстановителем для кремнезема, т.е. становится возможным следующее взаимодействие:



В результате этой реакции карбид кремния очищается от избытка кремнезема. Особенно эффективным может быть проведение реакции в вакууме.

**Выводы.** В системах Si–O–C и Si–O–C–H процесс карбидообразования является доминирующим.

Введение в систему водорода фактически не влияет на процесс карбидообразования, что обусловлено крайне низким (менее 0,001 моль) содержанием в температурной области карбидообразования углеводородов и углеводородных радикалов. При стехиометрическом составе шихты максимальное содержание в продуктах восстановления карбида кремния достигается при температуре 1700 К, а при 10 %-м недостатке углерода – при 1900 К. Второй состав шихты является технологически более предпочтительным, поскольку обеспечивает получение карбида, не содержащего примесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галевский Г.В., Протопопов Е.В., Темлянец М.В. Использование техногенных металлургических отходов в технологии карбида кремния // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 103 – 110.
2. Аникин А.Е., Галевский Г.В. Буроугольный полукокс Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна: производство, свойства, применение // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2014. № 3(9). С. 52 – 59.
3. Якушевич Н.Ф. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 1999. – 250 с.

4. Зельберг Б.И., Черных А.Е., Ёлкин К.С. Шихта для электротермического производства кремния. – Челябинск: Металл, 1994. – 320 с.
5. Гаршин А.П., Шумячер В.М., Пушкарев О.И. Абразивы и материалы конструкционного назначения на основе карбида кремния. – Волгоград: изд. ВолГАСУ, 2008. – 189 с.
6. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. – М.: Металлургия, 1990. – 232 с.
7. Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
8. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.
9. JANAF Thermochemical tabs. – Wash.: Gov. print. off, 1966 – 1975.

Поступила 2 декабря 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 4, pp. 230–234.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE INTERACTION OF TECHNOGENIC SILICA FUME WITH BROWN-COAL SEMI-COKE

*Anikin A.E., Senior Lecturer of the Chair “Thermal power and Ecology”*

*Galevsky G.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Non-ferrous metallurgy and chemical engineering” (kafcmetsibsiiu.ru)*

*Rudneva V.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Non-ferrous metallurgy and chemical engineering”*

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

**Abstract.** Thermodynamic modeling of high-temperature interactions of microsilica and brown-coal semi-coke was carried out. Calculation of equilibrium structures of Si–O–C and Si–O–C–H systems was defined by a “constant” method with the use of the computer modeling program of high-temperature chemical interactions of “PLASMA”. It was established that in both systems the formation process of carbide was dominating. At stoichiometric composition of furnace charge the maximum contents in products of restoration of silicon carbide can be reached at 1700 K, and at 10 % a lack of carbon – 1900 K. The introduction of hydrogen to system doesn’t actually influence on the process of carbide formation that is caused by low (less than 0,001 mol) contents in a gas phase at temperatures of carbide formation of hydrocarbons and hydrocarbonic radicals. In Si–O–C system the equilibrium extent of transformation of silicon into carbide doesn’t exceed 0,97, that corresponds to the content of monoxide of silicon in a gas phase of 0,02 mol, owing to what from furnace charge of stoichiometric structure (SiO<sub>2</sub> + 3C) it is impossible to receive the single-phase, not containing free carbon, carbide of silicon. It can be avoided using furnace charge with some (~ 10 %) lack of carbon reducer.

**Keywords:** silica, brown-coal semi-coke, thermodynamic modeling, «constant» method, silicon carbide.

REFERENCES

1. Galevskii G.V., Protopopov E.V., Temlyantsev M.V. Use of technogenic metallurgical waste in the technology of silicon carbide. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2014, no. 4, pp. 103–110. (In Russ.).
2. Anikin A.E., Galevskii G.V. Brown-coal semi-coke of Beresovskiy deposit of Kansk-Achinsk basin: production, properties, usage. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2014, no. 3, pp. 52–59. (In Russ.).
3. Yakushevich N.F. *Vzaimodeistvie ugleroda s oksidami kal'tsiya, kremniya, alyuminiya* [Interaction of carbon with oxides of calcium, silicon, aluminum]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 1999. 250 p. (In Russ.).
4. Zel'berg B.I., Chernykh A.E., Elkin K.S. *Shikhta dlya elektrotermicheskogo proizvodstva kremniya* [Charge for electroheat silicon production]. Chelyabinsk: Metall, 1994. 320 p. (In Russ.).
5. Garshin A.P., Shumyacher V.M., Pushkarev O.I. *Abrazivy i materialy konstruksionnogo naznacheniya na osnove karbida kremniya* [Abrasives and materials of constructional materials on the basis of silicon carbide]. Volgograd: izd. VolGASU, 2008. 189 p. (In Russ.).
6. Porada A.N., Gasik M.I. *Elektrotermiya neorganicheskikh materialov* [Electrothermics of inorganic materials]. Moscow: Metallurgiya, 1990. 232 p. (In Russ.).
7. Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2002. 704 p. (In Russ.).
8. Suris A.L. *Termodinamika vysokotemperaturnykh protsessov* [Thermodynamics of high-temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985. 568 p. (In Russ.).
9. *JANAF Thermochemical tabs*. Wash.: Gov. print. off, 1966–1975.

**Acknowledgements.** The work was made in SibSIU in framework of the designing part of the state task of the Ministry of Education and Science in Russia no. 11.1531/2014/K.

Received December 2, 2014