

УДК 661.183 : 662.997

В.В.Пасічний, канд.техн.наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ)

Вивчення можливості напрацювання в сонячній печі нанодисперсного порошку SiO_2 з відходів карборунду для технологічних досліджень

В роботі досліджується можливість одержання нанодисперсного порошку діоксиду кремнію підвищеної чистоти шляхом термічної переробки відходів карборунду методом випаровування і конденсації оксиду при нагріві концентрованою сонячною енергією. Оскільки потужність сонячної печі не перевищувала 2,2 кВт, було поставлено завдання оцінити можливість напрацювання порошку в кількості, необхідній для первинних технологічних досліджень, використовуючи режим "поточного виробництва". Отримано характеристики питомих енерговитрат та продуктивності процесу. Обговорюються шляхи підвищення продуктивності "сонячної" технології.

В работе исследуется возможность получения нанодисперсного порошка диоксида кремния повышенной чистоты путем термической переработки отходов карборунда методом испарения и конденсации оксида при нагревании концентрированной солнечной энергией. Поскольку мощность солнечной печи не превышала 2,2 кВт, была поставлена задача оценить возможность наработки порошка в количестве, необходимом для первичных технологических исследований, используя режим "текущего производства". Получены характеристики удельных энергозатрат и продуктивности процесса. Обсуждаются пути повышения продуктивности "солнечной" технологии.

Вступ. Геліоустановки, які концентрують сонячне випромінювання (сонячні печі), як інструмент для синтезу і дослідження фізико-хімічних властивостей високотемпературних речовин і матеріалів на основі, перш за все, оксидних з'єднань, почали набувати розповсюдження з середини минулого століття завдяки бурхливому розвитку атомної енергетики, ракетно-космічної техніки та інших галузей [1]. Можливість мати температури до 3500 К в кисневому (повітряному) середовищі при абсолютній чистоті променевого джерела нагріву, локальне і однобічне підведення теплового потоку до об'єкта нагріву, доступність та інші властивості сонячних печей звернули на них увагу дослідників, особливо – матеріалознавців. Наукові центри і лабораторії, які використовували цей вид геліоустановок, були створені в США, Франції, Японії, Німеччині, Іспанії, у ряді південних республік Радянського Союзу та інших країнах світу, а також в Україні – в Інституті проблем матеріалознавства НАН України (ІПМ НАНУ). Абсолютна більшість установок використовувалась тільки для різноманітних лабораторних досліджень [1–3], оскільки їх теплова потужність не перевищувала 30 кВт, а найбільш високотемпературні печі, створені на основі військових

прожекторів з діаметром дзеркал 1,5-2,0 м, мали всього 1,7-2,5 кВт. Винятком була створена у Франції оригінальна сонячна піч потужністю 1000 кВт, на якій можна було переплавити найбільш тугоплавкі оксиди сотнями кг (Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 та ін.), виконуючи, в тому числі, і комерційні замовлення [4]. На межі існування СРСР установка такої ж потужності була створена в Узбекистані. Пізніше установки потужністю декілька сотень кВт стали з'являтися в інших країнах, що свідчить про розвиток високотемпературної геліотехніки в напрямку до комерційного використання сонячних печей.

В ІПМ НАНУ сонячні печі протягом майже 50 років використовуються для різноманітних досліджень у галузі матеріалознавства, останнім часом, зокрема – для вивчення процесів термічної переробки промислових відходів, у складі яких присутні цінні інгредієнти (W, Mo, Co, Cu та ін.). Суть цих робіт полягає в перетворенні матеріалу відходів в оксиди з наступним їх відновленням або прямим використанням, якщо це можливо. Така технологія могла би бути не тільки економічною та екологічно чистою, а ще й сприяла б певному очищенню кінцевого продукту переробки від окремих домішок, температура окиснення та

видалення в газовій фазі яких нижча від такої ж температури основних компонентів. Відпрацьовано дві основні методи, перша з яких заснована на традиційному окисненні речовини при температурах нижче плавлення і випаровування, друга – на термічному перетворенні матеріалу при температурах випаровування (або сублімації) з примусовим відсмоктуванням парів та уловлюванням конденсованої фази в системі пасток [5, 6]. Друга методика дозволяє одержувати більш високоякісний нанодисперсний порошок відповідних оксидів. На жаль, теплова потужність існуючих в ІПМ НАНУ високотемпературних геліоустановок із дзеркалами діаметром 1,0-2,0 м, як зазначено вище, не перевищує 2,2 кВт, що дозволяє отримувати продукти термічної переробки відходів у кількості, яка нараховує грами. Цього досить для того, щоб визначити їх основні фізико-хімічні властивості та оцінити певні досить обмежені можливості технологічного застосування [7]. Для проведення більш масштабного технологічного експерименту безумовно потребується значно більша кількість речовини, що досліджується.

Мета даної роботи полягала в дослідженні процесу одержання нанодисперсного діоксиду кремнію у кількості, прийнятній для первинних технологічних досліджень, шляхом термічної переробки в сонячній печі відходів карборундових електродів (нагрівачів), а також у визначенні питомих енерговитрат і продуктивності процесу та окремих фізико-хімічних властивостей одержаного порошку.

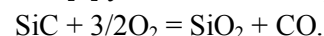
Характеристика об'єкта дослідження та обґрунтування мети роботи. Кремній є одним із найбільш розповсюджених у земній корі з'єднань, займаючи друге місце після кисню. Не менш широке розповсюдження має діоксид кремнію в господарській та промисловій діяльності людей. Карбід кремнію SiC (карборунд) та вироби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

У вільному вигляді в природі кремній не зустрічається, тому отримують його звичайно шляхом відновлення SiO₂ [8]. Останнім часом все бі-

льше росте попит на високочистий кремній та його діоксид. Кремній є дуже важливим напівпровідниковим матеріалом, діоксид – сировина для його отримання та застосування в багатьох інших галузях, зокрема, при розробці новітніх керамічних та інших різноманітних матеріалів. Особлива увага дослідників-матеріалознавців приділяється дрібнодисперсним нанорозмірним порошкам SiO₂ як найбільш хімічно активній речовині цього типу. Використання хімічно чистої відновлюваної концентрованої сонячної енергії в технологічних процесах отримання таких порошоків могло б бути дуже корисним хоча б на підготовчих стадіях.

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

Наступні фізико-хімічні властивості карборунду привертають увагу до нього як до матеріалу, перспективного з точки зору отримання дрібнодисперсного порошку SiO₂. При нагріві у повітряному середовищі карборунд починає окислюватися уже при 1000°C, а при 1700°C процес іде вже досить енергійно [8] у відповідності з реакцією:



Оскільки CO повинен видалятися як газова фаза, то слід очікувати можливість одержання досить продуктивного процесу переробки відходів карборунду в умовах концентрованої сонячної нагріву. Безумовно, хімічна чистота оксиду кремнію буде залежати від наявності домішок, але в кожному випадку є способи обмеження їх

присутності в кінцевому продукті термічної переробки матеріалу відходів, зокрема, шляхом роздільного уловлювання конденсованої твердої фази різної маси при використанні концентрованого променевого нагріву до температур випаровування інгредієнтів матеріалу.

Методика та особливості експериментів. У даній роботі в експериментах використовували відходи карборундових стрижнів (нагрівачів) у вигляді уламків довжиною біля 100 мм та діаметром $12,4 \pm 0,2$ мм.

Нагрів зразків здійснювали спочатку в сонячній печі СГУ-1 (діаметр дзеркала 1,5 м, теоретична фокальна пляма \varnothing 6 мм). Однак процес перетворення матеріалу протікав надто повільно з дуже нерівномірним руйнуванням поверхні зразка внаслідок невідповідності розмірів діаметрів зразка і фокальної плями дзеркала-концентратора сонячного світла. Застосування сканування робочої поверхні променевим потоком приводить до зниження інтенсивності процесу, оскільки в таких випадках збільшується загальний перехідний період локального нагріву матеріалу від існуючої температури до робочого рівня, а саме – окислення і випаровування оксидів. Одночасно частина робочої поверхні разом із переміщенням променевого потоку дещо охолоджується, щоб із його поверненням знову певний час нагріватись до досягнення необхідної температури.

Основні експерименти були проведені на установці СГУ-3 з концентратором \varnothing 2 м. Хоча теоретична фокальна пляма дзеркала дорівнює 8,6 мм, у певних випадках цілком допустима робота із зразками \varnothing 10-12 мм. Схема експериментів – традиційна, розроблена і випробувана протягом декількох останніх років [5]: нагрів зразка до температури окислення і випаровування оксидів, відсмоктування парів за допомогою пілососу та уловлювання їх конденсату в системі з двох пасток (металевої лабіринтового та тканинного типу). Кожен зразок обмірявся і зважувався перед початком експерименту та після нагріву. Продукти термічного перетворення матеріалу, накопичені в пастках, також старанно зважувались після одноразового нагріву або після декількох однотипових експериментів (у залежності від маси отриманих продуктів). У процесі експериментів проводили вимірювання нормальної сонячної ра-

діації, а в залежності від неї вимірювали теплову потужність установки (кількість тепла, підведеного до поверхні зразка). Відповідна атестація теплових характеристик концентратора була проведена попередніми калориметричними вимірюваннями. Регулювання теплової потужності установки здійснювали за методом перекрыття падаючого сонячного випромінювання за допомогою екранів типу жалюзі. Тривалість нагріву фіксували за допомогою секундоміра.

У процесі експериментів матеріал руйнується з утворенням активного виділення газових продуктів окислення у вигляді диму та відносно невеликої кількості киплячого на поверхні зразка розплаву оксидів. Спостерігаються також окремі викиди іскор. Завдяки великій концентрації променевого потоку і безінерційного (миттєвого) підводу його до поверхні зразка процес термічного перетворення матеріалу починається вже з перших секунд нагріву.

Основні відхилення в проведенні експериментів у даній роботі від традиційної методики полягали в деякому послабленні вимог до точності відтворення режимів нагріву. Справа в тому, що задача одержання декількох десятків грамів конденсованого нанодисперсного порошку вимагала тривалості нагріву, як показали попередні експерименти, більше десяти годин машинного часу геліоустановки. На жаль, експлуатація сонячних установок залежить від непередбачуваних змін сонячної радіації навіть при стабільній погоді (хмари і хмарки різної прозорості, задимленість повітря і т.п.). Оскільки задача стояла чисто практична, а саме – "напрацювати до 70 г порошку", було прийнято рішення наблизитись до реальних умов роботи геліотехніки і по можливості не призупиняти роботу сонячної печі до того часу, поки спрацьовує система автоматичного слідкування за Сонцем (іншими словами, інтенсивність сонячного випромінювання не опускається нижче чутливості фотоелементів датчика слідкування, а це близько 450 Вт/м^2). За типовий робочий інтервал нагріву зразка було прийнято один час, після чого робили технічну перерву на охолодження пілососів. Через дві-три години чергову перерву використовували також для охолодження продуктів переробки, вилучення з пасток порошку, очищення пасток і патрубків від склоподібних шлакових утворень, які в невеликій кількості

(до 1-3 г) попадали в патрубкі та лабіринтову пастку. Шлаки утворювались головним чином внаслідок перевищення діаметром зразка розміру високотемпературної зони фокальної плями концентратора, в результаті чого проплавлені частинки на периферії робочої поверхні зразка не завжди встигали перетворитися в пару і були занесеними повітряним потоком в систему пасток. Крім того, внаслідок термічних напружень періодично траплялись розтріскування і викиди окремих розжарених частинок матеріалу зразка, частина яких також попадала в пастку, інша частина губилася, розлітаючись по поверхні дзеркала-концентратора. Незначна маса розплавлених частинок самочинно падала в додаткову посудину з водою. Всі доступні шлакові утворення збирали і зважували для врахування матеріального балансу процесу переробки карборунду.

Результати дослідження та їх обговорення.

Наперед було зрозуміло, що тривалість експериментів у даній роботі значно збільшиться порівняно з попередніми короткочасними дослідженнями по 15-30 хв [9]. Зауважимо, що продуктивність цих досить старанних дослідів складала біля 3,96 г/год (3,28 г/год·см²) порошку SiO₂. Спрощення в даній роботі умов експериментів призвело до суттєвого зменшення продуктивності процесу. На рис. 1 наведено залежність від тривалості нагріву маси конденсованого порошку SiO₂, одержаного внаслідок переробки тільки одного зразка. Не дивлячись на суттєві спрощення методики експериментів, накопичення маси від тривалості нагріву на всіх трьох зразках, які були використані в даній роботі, мало чітку пряму залежність. Це дало можливість визначити середнє значення продуктивності процесу: 2,14 г/год або 1,773 г/год·см². Для досягнення поставленої мети – напрацювання 70 г нанодисперсного SiO₂ – було використано більше 32 годин машинного (і сонячного) часу.

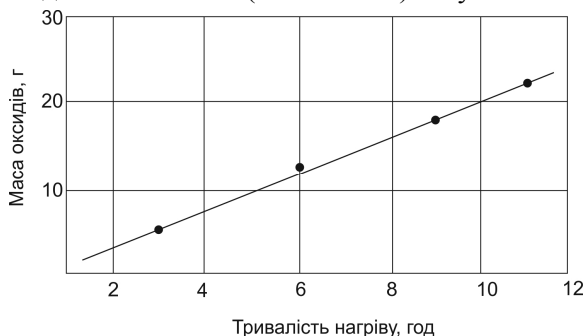


Рис. 1. Залежність накопичення маси порошку від тривалості нагріву зразка.

Питомі енерговитрати на одержання 1 г нанодисперсного SiO₂ були визначені як 0,748 кВт·год/г, виходячи з таких даних: теплової потужності 1,8 кВт установки СГУ-3 при осередненому значенні нормальної сонячної радіації 0,72 кВт/м² та з урахуванням 11% втрат тепла на затінення дзеркального концентратора елементами системи відсмоктування парів і уловлювання продуктів їх конденсації.

Розрахунки балансу маси мали за мету визначити:

- співвідношення мас фактично одержаної в результаті термічної переробки і теоретично можливої;
- коефіцієнти виходу корисного продукту і шлаку;
- величину втрат матеріалу внаслідок технічної недосконалості методики експериментів.

Розрахунки проводили виходячи з таких припущень:

1) Вихідний склад зразків карборунду на 100% складався з SiC.

2) У процесі термічного перетворення матеріалу вуглець повністю окислюється і видаляється в газовій фазі, а кремній окислюється до SiO₂ і в такій формі складає теоретично можливий здобуток продукту переробки. Математично це виглядає таким чином:

$$G_{то} = (G_{в} - K_{с} G_{в}) + K_{о}(G_{в} - K_{с} G_{в}) = (1 - K_{с})(1 + K_{о})G_{в}, \tag{1}$$

де $G_{в}$ та $G_{то}$ – вихідна та теоретично очікувана величина унесеної маси речовини; $K_{с}$ – коефіцієнт зменшення унесеної маси за рахунок окиснення вуглецю і видалення його в газовій фазі; $K_{о}$ – коефіцієнт збільшення унесеної маси за рахунок окиснення кремнію до SiO₂. Чисельно $K_{с} = 0,3$ і відповідає частці вуглецю в формулі SiC, $K_{о} = 0,53$, що дорівнює частці кисню в SiO₂. Підставляючи значення коефіцієнтів в формулу (1), отримуємо: $G_{то} = 1,071 G_{в}$. Звідси співвідношення $G_{то}/G_{в}$ дорівнює 1,071. В даному випадку $G_{в}$ визначали, як різницю початкової і залишкової маси зразка, а наведене співвідношення є коефіцієнтом очікуваного збільшення маси речовини $K_{зм}$ внаслідок термічної переробки матеріалу відходів.

Коефіцієнт $K_{зм} = 1,071$ визначається хімічним складом матеріалу і не характеризує ефективність процесу термічного перетворення відходів. В цьому плані важливими є співвідношення суми

фактично зібраних продуктів до теоретично очікуваної величини $\xi_{зп} = G_{ф}/G_{то}$ та суми зібраних корисних продуктів до тієї ж величини $\xi_{кп} = G_{кп}/G_{то}$. Використовуючи числові результати проведених експериментів, були отримані такі значення цих коефіцієнтів: $\xi_{зп} = 56\%$, $\xi_{кп} = 50,3\%$. Зібрана маса продуктів переробки складалася на 89,6% з нанодисперсних порошоків SiO_2 , інші 10,4% – це частинки шлаків у вигляді склоподібного розплаву, більшість яких має різнокольоровий окрас за рахунок домішок.

Висновки. 1. Незважаючи на відносно низьку продуктивність, одержані результати свідчать про принципову можливість реалізації енергоекономічної екологічно чистої "сонячної" технології синтезу нанодисперсних порошоків SiO_2 підвищеної чистоти (категорії ЧДА – 99% і вище) шляхом термічної переробки відходів карборунду в сонячних печах. Попередні експерименти показали [9], що продуктивність процесу може бути суттєво збільшена не тільки нарощуванням теплової потужності сонячної печі, а й певними технічними доробками технології, зокрема:

а) налагодженням системи автоматичного утримання робочої поверхні зразка у фокальній площині дзеркала-концентратора, віддалення від якої внаслідок зносу зразка призводило до його розфокусування та різкого зменшення щільності теплового потоку і температури на його поверхні;

б) підвищенням ефективності роботи системи відсмоктування і уловлювання конденсованих порошоків оксидів та видалення їх із пасток; у даному випадку велика тривалість роботи установки без очищення тканинної пастки (2-3 год) призвела до надмірного заповнення тканини фільтра, збільшення гідравлічного опору і зменшення попадання маси порошку на вхід до системи пасток.

2. Оцінюючи перспективи комерційного використання описаної "сонячної" технології, слід зауважити, що з точки зору хімічної чистоти концентрований променевий нагрів має суттєві переваги перед традиційними джерелами енергії, здатними забезпечити досить високі температури процесу синтезу нанодисперсного діоксиду кремнію. Якщо не враховувати капітальні та інші витрати на геліотехнічне обладнання, то тільки відновлюване сонячне випромінювання є безкоштовним. На жаль, це не так, і поки в світі не створені

сонячні печі промислового рівня, важко оцінити вартість їх продукції. Окремі спроби таких оцінок для різних технологічних процесів з урахуванням досвіду створення діючих сонячних електростанцій на термодинамічних циклах були зроблені як за кордоном [4], так і в Україні [10], які свідчать, що в певних випадках уже зараз "сонячне" виробництво може мати комерційний зиск. Стосовно продуктивності даного процесу, то згідно визначеним у даній роботі і наведеним вище показникам, за один робочий світловий день на установці типу дослідної французької печі в Одейо потужністю 1000 кВт можна отримати 8-10 кг високоякісного нанодисперсного діоксиду кремнію, переробивши близько 20 кг відходів карборунду та використавши біля 8000 кВт·год безкоштовної (умовно) сонячної енергії.

1. *Солнечные высокотемпературные печи* / Сб. под ред. В.А. Баума. – М.: Изд. Иностранной литературы. – 1960. – 470 с.

2. *Пасичный В.В.* О развитии высокотемпературных исследований с использованием солнечной энергии в Украине // Гелиотехника. – 1970. – № 2. – С. 45–47.

3. *Пасичный В.В.* Исследование физико-технических свойств материалов и покрытий с использованием концентрированной солнечной энергии // Порошковая металлургия. – 1995. – № 7/8. – С. 160–172.

4. *Rouaer C.* Les application du four solaire de 1000 kW du CNRS a Odeillo // Entropie. – 1981. – № 97. – P. 147–160.

5. *Пасичный В.В., Корчемная В.С., Остапенко С.А., Пасичная М.С.* Исследование процесса переработки псевдосплавна W-Cu (5%) в солнечной печи/ Сб. "Электрические контакты и электроды"// Киев: Труды ИПМ НАН Украины (Серия "Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия"). – 2006. – С. 272–277.

6. *Пасичный В.В., Корчемная В.С., Остапенко С.А., Пасичная М.С.* Переработка отходов молибдена в солнечной печи // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 2. – С. 53–58.

7. *Косторнов А.Г., Пасичный В.В., Фушич О.И., Варченко В.Т., Корчемная В.С.* Использование вольфрамата меди, полученного переработкой вольфрамсодержащих отходов, в качестве добавки к антифрикционному материалу // Порошковая металлургия. – 2009. – № 11/12. – С. 132–139.

8. *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высшая школа, 1966. – 463 с.

9. *Пасичный В.В., Остапенко С.О., Даниленко М.И.* Дослідження процесу термічної переробки відходів карборунду в сонячній печі / Сб. "Современные проблемы физического материаловедения"// Труды ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины, сер. "Физико-химические основы технологии порошковых материалов"// Киев: ИПМ НАНУ. – 2012. – Вып. 21. – С. 164–170.

10. *Пасичная М.С., Пасичный В.В.* О высокотемпературных технологических процессах в солнечных печах и их экономике (Обзор) // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 22–26.