

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛЯЦИИ КВАРЦЕВОЙ ШИХТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. М. ВИТЮГИН, Ю. Ф. ЛУЦЕНКО, А. С. БОГМА, В. А. ПРОХОРОВИЧ

(Представлена научным семинаром кафедр химико-технологического факультета)

Производство весьма дефицитного в СССР карбида кремния в настоящее время сталкивается с двумя трудностями, а именно, с недостаточно высоким качеством сырья и малопродуктивным периодическим технологическим процессом в керновых печах.

Существо первой трудности заключается либо в недостаточной чистоте кварцевых материалов, либо в чрезвычайной тонкозернистости их.

Запасы чистых крупнозернистых кварцитов в СССР весьма ограничены и, кроме того, они рассчитаны на более квалифицированное специальное потребление. Очистка же менее чистых крупнозернистых кварцитов приводит к их измельчению. Таким образом, производство карбида кремния, по крайней мере, в ближайшем будущем будет базироваться на тонкозернистом кварцевом сырье.

Производство карбида кремния на тонкозернистом кварцевом сырье приводит к расстройству технологического процесса и снижает выход готовой продукции. Так, например, на Ташкентском карборундовом заводе замена крупнозернистых кварцитов Мугоджарского месторождения на мелкие пески Ташлинского месторождения привела к интенсивному «факелению» керновых печей и к уменьшению производительности их по зеленому карбиду кремния на 20% при одновременном увеличении расхода поваренной соли до 11%.

Из вышесказанного очевидна целесообразность изыскания дешевых и эффективных способов окускования тонкозернистого кварцевого сырья для производства карбида кремния.

Анализ возможных путей эффективного и экономического окускования кварцевых песков без каких-либо добавок указывает на бесперспективность этих способов.

Если кварцевому песку путем измельчения и классификации придать определенный гранулометрический состав, то путем механического прессования его можно превратить в монолитный брикет. Однако для осуществления этого процесса потребуются колоссальные затраты энергии при ничтожной производительности.

Вторым путем окускования кварцевых песков без добавок могло быть сплавление в монолит при нагреве до 1800—1900°C с последующим дроблением сплава. Но и в этом случае технические трудности обусловят чрезмерно высокую стоимость полученного конечного продукта.

Более реальным представляется способ окускования кварцевых песков без добавок путем грануляции сырого песка с последующим закреплением гранул в самом процессе карбидизации за счет высоких температур, развивающихся в керновых печах. В этом случае сырым гранулам необходимо придать прочность, достаточную только для транспортировки, перемешивания с шихтовыми материалами и загрузки шихты в печь.

Однако это нелегкая задача, так как ситовый состав кварцевых песков, поступающих на карбидизацию, совершенно неудовлетворителен с точки зрения грануляции из-за малого содержания тонких зерен, а дополнительное его измельчение ведет к удорожанию процесса и загрязнению сырья железом.

Таким образом, возникает проблема грануляции кварцевого песка с какими-либо добавками. Изыскание возможных путей окускования кварцевых песков с добавками строго ограничивается выбором их. Настоящее исследование ставило своей задачей подбор добавок и разработку рациональной технологии грануляции кварцевого песка на основе этих добавок.

В качестве материалов для грануляции в лабораторных полупромышленных условиях были использованы усредненные пробы Ташлинских кварцевых песков, чистая поваренная соль и концентраты сульфитно-спиртовой барды марки ЛКБТ с Соликамского бумажного комбината.

В некоторых опытах в качестве кварцевого материала использовали дробленый ташлинский песок и маршалит.

Характеристики использованных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика кварцевых материалов

Материалы	Хим. состав, %		Гранулометрический состав, %			
	SiO <sub>2</sub>	сумма примесей	0,4 мм	0,2—0,4 мм	0,1—0,2 мм	0,1 мм
Ташлинский кварцевый песок	98,7—99,5	0,5—1,3	1,30	68,95	24,10	5,65
Частично измельченный песок	98,2—99,0	1,0—1,8	—	12,75	35,01	52,24
Тонкоизмельченный песок	98,2—99,0	1,0—1,8	—	0,75	29,23	70,02
Маршалит	92,00	8,0	1,34	0,35	0,86	97,45

Грануляция материалов проводилась на тарельчатом грануляторе диаметром 1 м с плавной регулировкой высоты борта от 90 до 150 мм, угла наклона тарели от 30 до 60° и скорости вращения от 15 до 25 оборотов в минуту.

Как и следовало ожидать, грануляция увлажненного кварцевого песка не дала положительных результатов. Частичное дробление песков для повышения комкуемости заметно улучшает его грануляцию, однако прочность получаемых гранул совершенно недостаточна.

Более тонкое измельчение кварцевого песка с доведением содержания в нем фракции 0,1 мм до 70% обеспечивает нормальную комкуе-

мость, но удорожает кварцевое сырье и приводит к загрязнению железом.

Более реальным путем в этом направлении представляется использование в качестве добавок к кварцевому сырью природного пылевидного кварца, например маршалита. Гранулируемость маршалита исключительно высокая. Запасы маршалита в СССР достаточны для обеспечения производства карбида кремния, однако из-за недостаточной чистоты его можно использовать в виде ограниченных добавок. Как видно из табл. 2, для обеспечения нормальной гранулируемости ташлинского песка необходима добавка маршалита в количестве не менее 30%. Содержание кремнезема в этой смеси будет составлять не более 97%, что неприемлемо для производства зеленого карбида кремния.

В случае разработки простой и недорогой схемы обогащения природного пылевидного кварца с получением концентратов, содержащих не менее 99% кремнезема, вопрос гранулируемости сырья можно было бы считать решенным.

К сожалению, в настоящее время мы не располагаем надежной технологией обогащения маршалита и подобных ему материалов.

При получении зеленого карбида кремния в кварцево-углеродистую шихту обычно вводится поваренная соль в количестве от 6 до 10%. Добавка тонкозернистой поваренной соли облегчает гранулируемость кварцевого песка, но, как видно из табл. 2, достаточный эффект получается при введении не менее 20% поваренной соли.

Комбинированная добавка к кварцевому песку 10% поваренной соли крупностью менее 0,1 мм и 20% маршалита обеспечивает нормальную гранулируемость смеси, но содержание кремнезема в кварцевой части смеси будет составлять не более 97,8%.

Более результативным решением вопроса грануляции кварцевого песка оказалось направление с использованием органических добавок активных и достаточно чистых связующих веществ при одновременном усовершенствовании режима грануляции.

В качестве связующего были использованы обеззоленные концентраты ССБ в виде водных растворов различной плотности. Концентраты ССБ обладают высокой адгезионной способностью к кварцевому материалу, а также являются прекрасными пластификаторами. Кроме того, это сравнительно недорогой материал. При добавке к смеси кварцевого песка и поваренной соли  $\text{SiO}_2:\text{NaCl}=9:1$  (водного раствора ССБ с плотностью 1,17—1,2 в количестве 6—8%) достигалась высокая пластичность массы, но прямая подача такой массы в гранулятор вызывала слипание гранул в чрезмерно крупные комья. Уменьшение количества концентрата ССБ в смеси или снижение ее плотности не позволяло получить на тарельчатом грануляторе достаточно прочных гранул.

Для обеспечения нормальной грануляции смеси подача ее в гранулятор осуществлялась шнековым питателем через решетку с диаметром отверстий 3—7 мм. Одновременно на тарель гранулятора для предотвращения слипания массы и прилипания ее к тарелке подавался сухой кварцевый песок. При такой технологии было проведено несколько серий укрупненных опытов для выбора оптимальных условий грануляции. В результате проведенных испытаний был установлен следующий оптимальный режим грануляции:

#### Состав шихты

Ташлинский кварцевый песок	8—9%
Поваренная соль	80—81%
Раствор ССБ, плотность 1,175	80 л/т смеси

Влияние добавок на гранулируемость кварцевого песка

кварцевый песок	Состав шихты, %		Ситовый анализ гранул, %										Испытание гранул на прочность							
	маршалит	поваренная соль	+7 мм	7-5 мм	5-3 мм	3-2 мм	2-1 мм	влажные		сухие		влажные		сухие		не выдерживали сбрасывания	30	20	20	10
								+7 мм	7-5 мм	+7 мм	7-5 мм	+7 мм	7-5 мм	+7 мм	7-5 мм					
80	20	—	20,7	28,5	34,0	15,3	1,5	2	5	1	1	30	20	20	1	30	20	20	10	
70	30	—	25,10	33,00	39,50	2,40	—	5	11	1	1	50	40	40	1	50	40	40	25	
50	50	—	68,35	22,35	9,30	—	—	4	4	2	2	340	240	230	2	340	240	230	60	
90	—	10	17,20	6,21	48,82	14,62	13,15	6	4	20	16	30	10	150	4	30	10	150	700	
80	—	20	17,03	23,82	28,0	22,48	2,32	10	19	4	8	50	30	80	26	50	30	2500	1000	
70	20	10	11,11	11,71	61,20	14,84	1,14	3	5	26	17	50	30	2500	29	50	30	2500	1000	
50	30	20	22,46	43,90	32,02	1,82	—	32	41	29	7	400	80	3200	7	400	80	3200	1260	

Примечание: Испытание на сбрасывание оценивалось по числу сбрасываний гранул с высоты 0,5 м на бетонную плиту.

## Режим работы гранулятора

Угол наклона тарели	45°
Высота борта	110 мм
Скорость вращения тарели	19 об/мин.

### Выводы

1. В статье рассмотрены способы окускования кварцевых песков Ташлинского месторождения с оценкой их практического применения.
2. Установлен оптимальный состав гранулируемой шихты и оптимальный режим работы гранулятора.
3. Материалы статьи могут быть использованы в практической работе на Ташкентском и Волжском абразивных заводах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Рыбаков, В. М. Витюгин, В. В. Карлин и В. А. Прохорович. Пути совершенствования производства карбида кремния. Абразивы, 5, 3—5, Москва, 1963.
2. В. А. Алферов. Уплотненная шихта в производстве карбида кремния. Абразивы, 15, 13, Москва, 1949.