

Исследование процесса термической переработки в солнечной печи отходов электродов из композита Mo—30% (мас.) Si

**В. В. Пасичный, С. А. Остапенко, М. С. Пасичная,
Л. П. Исаева, И. И. Тимофеева**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Приведены методика и некоторые результаты термической переработки отходов электронагревателей из композиционного материала Mo—30% (мас.) Si при нагреве концентрированной солнечной энергией. Получено два основных вида продуктов переработки: нанодисперсная смесь конденсированных оксидов молибдена и кремния в соотношении около 3,5 : 1 (30,4% относительно унесенной массы материала) и различные по цвету, форме и структуре оплавленные продукты на основе оксидов кремния (около 50%).

Ключевые слова: солнечная энергия, солнечная печь, промышленные отходы, испарение, окисление, нанодисперсные порошки, оксид молибдена, оксид кремния.

Введение

Промышленные отходы являются источником существенного пополнения ценного сырья для производства различных материалов и изделий из них. Существующие технологии переработки отходов требуют, как правило, значительных затрат энергии, а зачастую и вспомогательных химических компонентов. Поиск нетрадиционных энерго- и ресурсосберегающих технологий переработки отходов является актуальной задачей материаловедов. Одним из путей решения задачи в определённых случаях могло бы быть использование возобновляемой экологически и химически чистой концентрированной солнечной энергии в виде высокотемпературных гелиоустановок (солнечных печей). Исследования, проведенные на протяжении последних лет в Институте проблем материаловедения НАН Украины (ИПМ НАНУ), подтвердили техническую осуществимость таких технологических процессов, причём для переработки материалов с высоким содержанием вольфрама, молибдена и других металлов (твёрдых и тяжёлых сплавов, композитов, псевдосплавов в плотном или диспергированном состоянии) [1—3]. Отличительной особенностью разработанных методик является возможность получения продуктов переработки в виде порошков оксидов микро- и наноразмерной дисперсности с применением либо простого окисления материала, либо его плавления с последующим испарением и конденсацией оксидов при повышении температуры. В ряде случаев методика позволяет разделять одновременно простые оксиды (WO_3 , MoO_3) и сложные (вольфраматы, молибдаты) нано- и микроразмерные оксидные соединения.

© В. В. Пасичный, С. А. Остапенко, М. С. Пасичная, Л. П. Исаева, И. И. Тимофеева, 2010

Цель настоящей работы — исследование механизма и кинетики термического разрушения отходов электродов, используемых в электропечах, при нагреве концентрированной солнечной энергией. В данной работе приведены предварительные результаты исследования процесса термической переработки отходов в виде электродов из композита Mo—30% (мас.) Si.

Объект исследования и методика экспериментов

В качестве объекта исследования использованы некондиционные и бывшие в употреблении электроды плазменно-дуговых печей в виде обломков или обрезков стержней диаметром $11,4 \pm 0,4$ мм разной длины (35—100 мм и более). Материал электродов — композит Mo—30% (мас.) Si, полученный методом порошковой металлургии. Образец нагревали с торца в фокальном пятне зеркального концентратора солнечного излучения $\varnothing 1,5$ м гелиоустановки СГУ-1 [1]. В процессе нагрева происходило окисление, плавление и испарение материала с образованием на рабочей поверхности жидкой плёнки и капель расплава. Пары оксидов отсасывались пылесосом через две ловушки — лабиринтную (из жести) и матерчатую, в которых осаждались продукты конденсации. Капли расплава, накапливаясь на поверхности, частично падали произвольно с образца и улавливались в сосуде с водой, частично оставались на поверхности образца и отделялись от него после окончания очередных экспериментов, длительность которых колебалась в пределах до 40 мин. Схема установки приведена на рисунке.

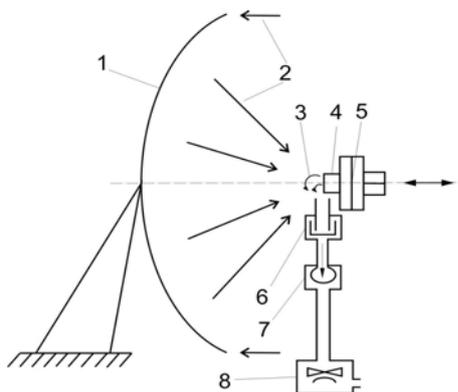
Образец обмеряли и взвешивали до и после эксперимента. Взвешиванию подвергали также все виды продуктов термической переработки материала, извлечённые из обеих ловушек и сосуда с водой, а также собранные с поверхности образца после каждого эксперимента (здесь и далее под экспериментом подразумевается единичный акт от нагрева образца до его охлаждения; отдельные образцы подвергали нагреву в двух и более экспериментах).

Результаты экспериментов и их обсуждение

При анализе результатов начальных экспериментов обращает на себя внимание их несоответствие полученным ранее на других материалах результатам [1], касающихся распределения конденсирующихся продуктов в двух ловушках: лабиринтной и матерчатой. В первой из них

обычно задерживаются вещества с более тяжёлой атомной массой, во второй — те, что легче. В нашем случае оксиды кремния (относительная атомная масса SiO_2 — 60) в замет-

Принципиальная схема установки: 1 - зеркальный концентратор; 2 — солнечное излучение; 3 - пары оксидов; 4 - образец; 5 - координатник; 6 - лабиринтная ловушка; 7- тканевая ловушка; 8 — вентилятор.



ном количестве были обнаружены в обеих ловушках, причём в первой почти в два раза меньше, чем во второй, где был основной “сбор” конденсированных продуктов переработки в виде смеси нанодисперсных порошков оксидов MoO_3 и SiO_2 в соотношении, по данным рентгенофазового анализа, примерно (3,5—4) : 1. Согласно результатам предыдущих экспериментов, в матерчатой ловушке надёжно улавливались оксиды MoO_3 и WO_3 (атомная масса — 144 и 232 соответственно), то есть существенно более тяжёлые, чем оксиды кремния. При этом следует отметить, что указанные “более тяжёлые” оксиды пролетали через лабиринтную ловушку из жести, практически не оседая на металлической поверхности, хотя авторы данной работы первоначально на это рассчитывали. Было замечено, что большая часть порошка оксида кремния, извлечённая из лабиринтной ловушки, получена соскабливанием деревянным пестиком с её стенок. Очевидно, более высокие температуры окисления кремния, плавления и испарения его оксидов создают благоприятные условия его парам для конденсации при столкновении и сцеплении с холодной металлической стенкой.

Характерной особенностью процесса термического превращения исследуемого материала является разнообразие получаемых продуктов переработки. Наиболее ценной и большей по объёму, но не по массе, была нанодисперсная смесь оксидов молибдена и кремния, извлекаемая, как уже отмечалось, из матерчатой ловушки (30,4% относительно унесенной массы материала). Небольшое количество конденсированного оксида SiO_2 со следами MoO_3 извлечено из лабиринтной ловушки (4,04%). Около 50% (по массе) составили различные по цвету, форме и структуре оплавленные продукты на основе оксидов кремния. Следует отметить наличие около 10—12% неучтённых потерь, вызванных несовершенной системой отсоса паров оксидов, а также неконтролируемым взрывным выбросом микроразмерных частиц в виде искр, падающих с образца на зеркальный концентратор и выписывающих при этом на поверхности стекла белые трассы длиной до полуметра и более (вероятно, это микрокапли SiO_2 , которые буквально размазываются по стеклу и, охлаждаясь, приобретают свой характерный цвет).

Капли расплава, извлечённые из сосуда с водой, куда они падали, а также собранные с поверхности образца после его остывания исследовали методом петрографии. В первом случае наблюдается явное преобладание SiO_2 , во втором — увеличение содержания MoO_3 . В упавших каплях присутствовали: а) кварц — в виде кристаллов неправильной формы и удлинённых, реже изогнутых и переплетённых волокон (показатели преломления n_d — 1,554, n_p — 1,543, то есть обычные); б) стекло SiO_2 — бесцветные неправильной формы обломки с нормальным для стекла показателем $n \sim 1,455$, у некоторых обломков он выше; возможно, в состав стекла входит в небольшом количестве молибден и в этом случае оно приобретает тёмно-фиолетовый оттенок; в) таблитчатые прозрачные бесцветные анизотропные зёрна с очень высоким n , предположительно MoO_3 ; г) чёрные комочки, представляющие собой, скорее всего, смесь очень мелких зёрен, хорошо видимых на тонких краях обломков, (присутствие непрозрачной фазы не исключается).

В расплаве, снятом с поверхности образца, также установлено наличие кварца в виде обломков таблитчатых кристаллов, одиночных удлинённых

волокон и их переплетенных скоплений. Возможно, присутствует другая модификация SiO_2 — кристобалит (коэффициент преломления $n \sim 1,485$). Стекло SiO_2 — чистое ($1,510 > n > 1,485$), возможно, с молибденом. Наблюдались единичные прозрачные анизотропные кристаллы, бесцветные с очень высоким n , предположительно MoO_3 , которые изменяют цвет (плеохроируют) от коричневого до чёрного. В последнем случае возможны очень мелкозернистые скопления, поскольку почти все обломки просвечиваются.

Проведено 7 экспериментов общей длительностью 227 мин, из них 3 — в достаточно близких условиях по интенсивности нагрева и стабильности уноса материала, что позволило определить средние линейные и массовые скорости процесса. Они составили соответственно 0,288 мм/мин и 0,157 г/мин (0,154 г/мин·см²).

Проведенные предварительно калориметрические измерения тепловой мощности установки СГУ-1 в зависимости от нормальной солнечной радиации дали возможность определить также эффективную энтальпию (удельную теплоту) разрушения материала по формуле

$$H_{\text{эф}} = N_3 / V_g \text{ [кВт·ч/кг]}, \quad (1)$$

где N_3 — средняя для данных экспериментов тепловая мощность, воздействовавшая на образец; V_g — средняя массовая скорость теплового превращения (уноса) материала, кг/с.

Величину N_3 рассчитывали с учётом затенения зеркала (концентратора излучения) технологической оснасткой и эффективности использования подводимой энергии, то есть

$$N_3 = K_{\text{зи}}(1 - K_3)N_t, \quad (2)$$

где N_t — тепловая мощность установки СГУ-1, кВт; K_3 — коэффициент затенения зеркала, принятый равным 0,15; $K_{\text{зи}}$ — коэффициент эффективности использования энергии (принятый 0,8). Учёт последнего вызван тем, что часть подводимой энергии, распределение которой в фокальной плоскости концентратора соответствует кривой Гаусса, не попадает на образец, размер которого меньше зоны нагрева.

В процессе осуществления экспериментов, учтённых в расчётах, была зарегистрирована средняя нормальная солнечная радиация 0,925 кВт/м², что соответствует величине N_t установки 1,42 кВт. Исходя из приведенных данных, определили

$$H_{\text{эф}} = 102,5 \text{ кВт·ч/кг.}$$

Отметим, что тепловую мощность N_t установки СГУ-1 в данной работе определяли экспериментально с помощью “ёмкостного” калориметра (преобразователя энергии) типа ТПИ-2М, основное назначение которого — тепловая диагностика лазерных установок (кривизна приёмной поверхности $r = 94$ мм с углом при вершине 35° и диаметром 57 мм). Исходя из предыдущего опыта диагностики тепловых параметров солнечных печей с помощью традиционных проточных калориметров, авторы посчитали полученную величину $N_t = 1,42$ кВт завышенной и применили параллельно расчётную методику. При тех же коэффициентах K_3 и $K_{\text{зи}}$ получили величину $H_{\text{эф}} = 80,1$ кВт·ч/кг.

Во всех случаях приведенные значения удельной теплоты разрушения (превращения) материала являются ориентировочными, поскольку при

реализации процесса необходимо учитывать не только подводимую мощность, но и её плотность (удельный тепловой поток): при недостаточной концентрации энергии понизится температура поверхности материала и изменится интенсивность или сам характер процесса. В описанных экспериментах тепловые потоки были не менее 800 Вт/см^2 . Так, в нашем случае при понижении подводимой энергии на 45% наблюдалось образование на поверхности образца плёнки расплава, сквозь которую периодически прорывались изнутри газообразные продукты, очевидно, оксиды молибдена, но практически отсутствовал линейный унос материала. Не происходило видимого испарения образующих расплав оксидов кремния, взрывного выброса искр и других подобных явлений, сопровождавших процесс термического превращения материала при более интенсивном нагреве. Таким образом, описанный тепловой режим, очевидно, является минимально допустимым и малоэффективным с точки зрения переработки данного вида отходов.

Одной из задач, которую включает проблема переработки отходов, является определение возможностей вторичного использования получаемых продуктов. Предварительный анализ результатов проведенных в данной работе экспериментов показал следующее. Полученная порошковая смесь конденсированных нанодисперсных оксидов молибдена и кремния, очевидно, может найти применение в процессах синтеза силицидов молибдена — основы высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, широко используемых в энергетике, металлургии и других отраслях промышленности. Не исключается возможность отдельного получения указанных оксидов, что в случае успешного решения этой задачи существенно расширит области их применения. Что касается полученных стеклообразных отходов в виде расплава, масса которых в нашем случае составила почти 50% от унесенной (разрушенной) части образцов, то их применение возможно при создании стеклокерамических материалов, армирующих компонентов в композитах, в стекольном производстве и других отраслях, однако для этого потребуются дополнительное исследование физико-химических свойств данного продукта. Следует отметить факт определённого очищения стеклообразного продукта в процессе высокотемпературной обработки химически чистым источником нагрева. Необходимо учесть наличие небольших примесей молибдена, влияние которого на физические свойства создаваемых стекломатериалов, вероятно, потребует отдельного изучения.

В заключение необходимо отметить, что в данной работе показана лишь принципиальная возможность термической переработки молибден-кремниевых нагревателей в солнечных печах. Безусловно, требуется доработка методики экспериментов в направлении уменьшения потерь продуктов переработки, выяснения причин преобладающего выхода кремнийсодержащего продукта, оптимизации теплового режима обработки и других факторов.

Авторы выражают благодарность З. А. Зайцевой за выполненный петрографический анализ продуктов термического превращения исследуемого материала.

1. Пасичный В. В., Корчемная В. С., Остапенко С. А., Пасичная М. С. Исследование процесса переработки псевдосплава $W-Cu$ (5%) в

- солнечной печи // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2006. — С. 272—277.
2. Пат. № 80241 України. Спосіб розділення компонентів випаровування твердих псевдосплавів / В. В. Пасічний, Ю. М. Литвиненко. — Опубл. 27.08.2007 р.
 3. Пасичный В. В., Минакова Р. В., Корчемная В. С. и др. Исследование возможности получения микро- и нанодисперсных порошков оксидов Мо переработкой псевдосплава Мо—1% Ni при нагреве концентрированным излучением // Металлофизика и новейшие технологии. — 2008. — 30, № 8. — С. 1027—1035.

Дослідження процесу термічної переробки в сонячній печі відходів електродів з композита Мо—30% (мас.) Si

В. В. Пасічний, С. О. Остапенко, М. С. Пасічна, Л. П. Ісаєва,
І. І. Тимофєєва

Приведено методику та деякі результати термічної переробки відходів електронагрівачів з композиційного матеріалу Мо—30% (мас.) Si при нагріві концентрованою сонячною енергією. Отримано два основних виду продуктів переробки: нанодисперсна суміш конденсованих оксидів молібдену і кремнію у співвідношенні близько 3,5 : 1 (30,4% відносно унесеної маси матеріалу) та різні по кольору, формі та структурі розплавлені продукти на основі оксидів кремнію.

Ключові слова: сонячна енергія, сонячна піч, промислові відходи, випаровування, окиснення, нанодисперсні порошки, оксид молібдену, оксид кремнію.

Research of the process of thermal retreatment in solar furnace of electrodes waste of Mo—30% (mass.) Si composition

V. Pasichny, S. Ostapenko, M. Pasichna, L. Isaeva, I. I. Timofeeva

A search of untraditional energy and resource saving technologies of processing of waste is the topical task of materials researchers. A method and some results of the thermal processing of electric heaters of Mo—30% (mass.) Si composition at the concentrated solar energy heating are adduced. The solar furnace CTY-1 with mirror concentrator \varnothing 1,5 m was used for experiments. To obtain the condensed nanodispersive powders of metals oxides the heating was utilized up temperatures of melting and vaporization. The powders were accumulated in suction fabric trap. Two main types of products of processing are got: nano-dispersive mixture of condensed molybdenum and silicon oxides in correlation about 3,5:1 (30,4% in relation to the taken away mass of material) and different in color, of the form and structure melted products on the basis of silicon oxides (about 50%).

Key words: solar energy, solar furnace, industrial waste, vaporization, oxidation, nano-dispersive powder, oxide of molybdenum, oxide of silicon.