

## OBTAINING OF FERRO-TUNGSTEN UNDER PRESSURE FROM RAW MATERIALS WITH THE LOW MAINTENANCE OF TUNGSTEN AND A TUNGSTEN BREAKAGE

N.J.Golovchenko, G.I.Ksandopulo, S.H.Aknazarov

al-Farabi Kazakh national university, Institute of problems of burning, Almaty

*On the basis of the analysis of references about influence of pressure on course metal-thermal processes and of works Open Company "Флога" on obtaining of ferromolybdenum and ferrotitanium the obtaining process of reception of ferrotungsten in crucibles under the pressure has been chosen, allowing at the expense of arising pressure to suppress disorder of a reacting mix and to reduce losses of the basic material on evaporation.*

УДК 621.762+662.611

### РОЛЬ МИКРОДОБАВОК В АКТИВИРОВАНИИ СВ-СИНТЕЗА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Мофа\* Н.Н., Акназаров С.Х.\*, Садыков\* Б.С., Асылбек\*\* А., Дегтярева А.С.\*\*

\*Институт проблем горения, КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

\*\*КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

*Исследованы закономерности иницирования и горения системы  $SiO_2+Al$  в условиях активации реакции горения добавками различных органических соединений, содержащих связанную воду и аминогруппы. Показано, что при введении добавок в исходную смесь изменяется индукционный период зажигания, кинетика горения и термодинамические характеристики процесса, что способствует более полному развитию окислительно-восстановительных реакций и формированию ультрадисперсных нитридных соединений, способствующих упрочнению синтезированного образца.*

#### Введение

Синтез керамических материалов в режиме твердофазного горения (или СВ-синтез) на сегодняшний день является одним из эффективных методов получения различных по составу и функциональному назначению материалов в результате экзотермических реакций между исходными химическими элементами горючей смеси (шихты) [1,2]. Основной характеристикой СВС является скорость горения. Значение ее зависит от состава горючей смеси и ее физических характеристик (размер частиц, их энергоемкость). При достижении максимальной температуры процесс переходит в стадию догорания, которая является определяющей в плане формирования фазового состава, а, следовательно, свойств продуктов синтеза. Существует множество методов воздействия на кинетические и тепловые характеристики процесса, которые включают как предварительную подготовку исходного материала: измельчение, механическую активацию [3, 4] и др., обеспечивающие повышение энергоемкости смеси; так и непосредственное воздействие на развитие химических реакций в процессе горения, в частности, введением в шихту различных высокоэнергетических добавок [5], которые вносят дополнительное количество тепла в процесс горения или способствуют образованию газовой среды, обеспечивающих перенос исходных горючих компонентов в зону реакции.

В настоящей работе показано, как при введении в шихтовую смесь органических соединений, содержащих связанную воду и аммиачную группу, можно воздействовать на термокинетические характеристики процесса, обеспечивая полноту протекания реакции

между основными компонентами реакционной смеси.

#### Материалы и методы исследования

Исследования проводились с использованием кварцевого песка Кускудукского месторождения с содержанием кварца – 81,3%, кроме того в нем присутствует до 18,7% микроклина  $K(Si_3Al)O_8$ , а также различные элементы, насыщающие поверхность и растворенные в объеме частицы. Согласно результатам спектрального анализа, он содержит от 0,1 до 1,0% железа, магния, кальция, натрия. В качестве восстановителя использовался алюминий марки АПВ. Углерод- и азотсодержащими добавками – активаторами служили: азотсодержащие соединения ацетанилид –  $C_8H_9ON$ , дициандиамид –  $C_2H_4N_4$ , мочевины –  $(NH_2)_2CO$ ; спирты: нашатырный спирт (т.е. водный раствор аммиака) –  $NH_4OH$ , манит (или шестиатомный спирт алифатического ряда -  $HOCH_2(CH_2OH)_4CH_2OH$ ), поливиниловый спирт -  $(C_2H_3OH)_n$ , янтарная кислота –  $H_2C_4H_4O_4$ , смесь янтарная кислота + водный раствор аммиака -  $H_2C_4H_4O_4 + NH_4OH$ , лимонная кислота (трехосновная оксикислота с разветвленной углеродной цепью) –  $H_3(CO)_3C(OH)_4$ , водосодержащая кремневая кислота –  $H_2SiO_3 \cdot n(H_2O)$ .

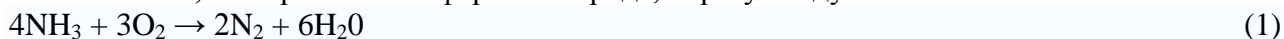
СВ-синтез проводился печным методом в режиме самовозгорания образца ( $SiO_2 + 37,5\%Al$ ), помещенного в предварительно нагретую печь. Температура подогрева печи составляла  $900^\circ C$ . Образцы формовались на лабораторном прессе марки "Carver" при усилии 10 т размерами: диаметр (d) = 20 мм, высота (h) = 20 мм.

Температура горения измерялась пирометрическим термометром Ircan Ultrimax Plus UX10P, который используется для измерения температуры от 600 до  $3000^\circ C$ . Погрешность измерения температуры до  $1500^\circ C$  составляет  $\pm 0,5\%$  от измеряемой величины, а в интервале  $1500 \div 2000^\circ C$  –  $\pm 1\%$ . При измерении свыше  $2000^\circ C$  погрешность возрастает до  $\pm 2\%$  от измеряемой величины температуры. Интервал времени опроса прибора составляет 0,5с. Измерялись: температура, время прогрева образца и протекания самой реакции, а также оценивалась скорость развития реакции. Полнота реакции определялась фазовым составом продуктов синтеза. Морфология частиц кварцевого порошка с введенными добавками – активаторами исследовалась на электронном просвечивающем микроскопе Jem - 100CX; U-100kv. Подготовка объектов для исследования проводилась по методу сухого препарирования. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводился на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового  $K_\alpha$ -излучения и медного  $K_\alpha$ -излучения в интервале  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ .

#### Результаты и обсуждение

Термограммы горения, полученные с помощью пирометра, показали, что присутствие добавки существенно влияет на все параметры горения: индукционный период, скорость горения, максимальную температуру горения и изменение теплового режима на стадии догорания (постпроцессов). На рисунках 1а-в представлены температурные кривые горения системы  $SiO_2 + 37,3\%Al$  в чистом виде и в присутствии 5% различных добавок-активаторов. Кривые объединены по виду вводимых добавок: содержащие азот, кислоты и спирты. Присутствие азотсодержащих соединений оказывает существенное влияние на развитие процесса горения, снижая индукционный период и повышая температуру горения (Рис. 1а).

Для всех используемых азотсодержащих добавок характерно отщепление при нагреве молекулы аммиака. Известно, что при нагревании аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, он горит в атмосфере кислорода, образуя воду и азот.



Наиболее сильный эффект из числа использованных азотсодержащих добавок показало присутствие в образце водного раствора аммиака и мочевины, которая при нагревании до  $150-160^\circ C$  разлагается с образованием биурета –  $H_2NCONHCONH_2$ ,  $NH_3$  и  $CO_2$ , т.е. в продуктах разложения содержится аммиак и углекислый газ. Затем уже идет окисление аммиака по выше приведенной формуле с образованием азота и воды. Дициандиамид  $C_2H_4N_4$  при нагревании выше температуры плавления  $209^\circ C$  разлагается с выделением аммиака и образованием меламина ( $HN=CNCN$ ). Ацетанилид  $C_8H_9ON$  (или  $C_6H_5NH(C_2H_3O)$ ) плавится при  $114,3^\circ C$ , а кипит без разложения при  $305^\circ C$ .

При использовании в качестве активизирующих добавок кислот и спиртов было получено, что кинетика процесса резко повышается: индукционный период снижается, скорость зажигания растет, в результате чего повышается температура горения (Рис. 1б). Наибольший эффект получен в присутствии водной кремневой кислоты и поливинилового спирта, т.е. соединений, содержащих в большом количестве связанную воду, которая при нагреве (выше 200-400 °С) отделяется. Если при нагревании янтарной кислоты отделяется одна молекула воды и образуется ангидрид янтарной кислоты (в виде пятичленного кольца), то при нагреве поливинилового спирта и водной кремневой кислоты отделяется n-количество воды. Соответственно идет смещение начала зажигания смеси и повышение температуры горения.

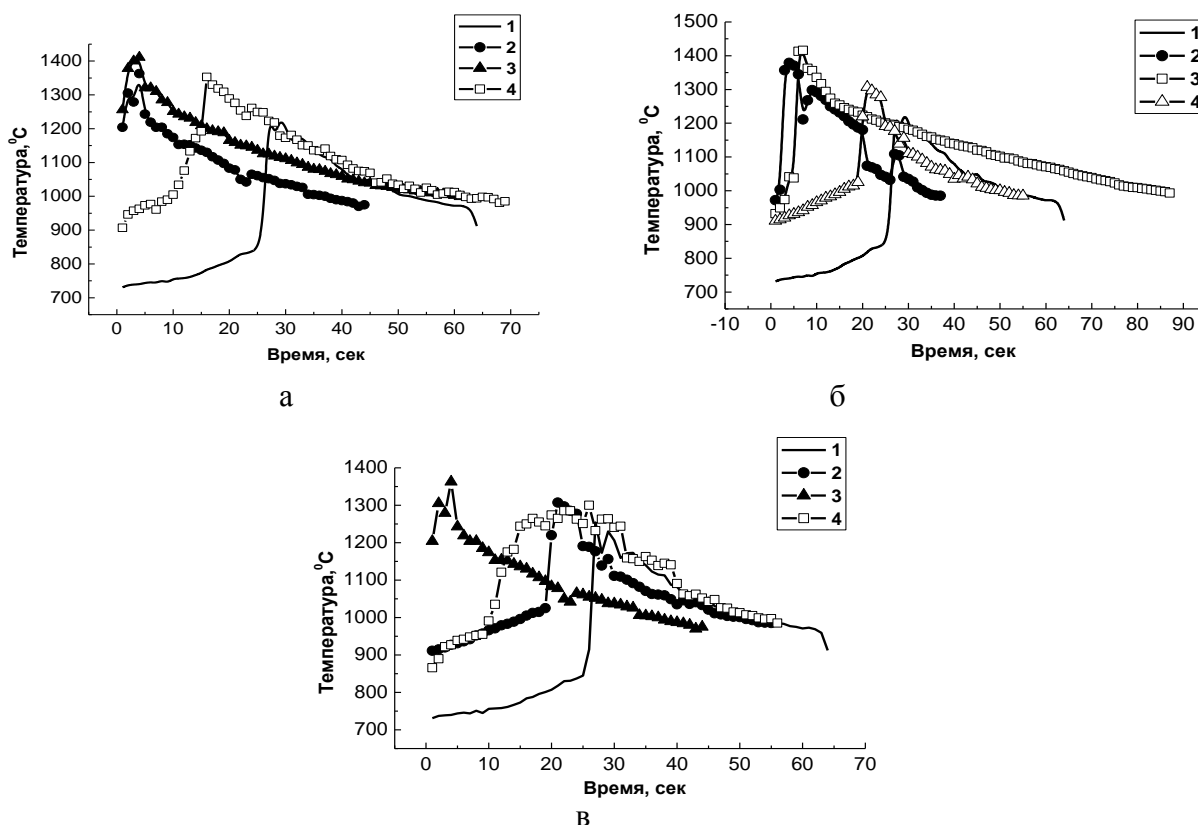


Рисунок 1 – Термограммы горения кварца с алюминием: без добавок (1) и в присутствии: а -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2),  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (3) и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ (4);б-  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2),  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n$  и  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (4); в -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  (2),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (3) и смеси  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$  (4)

Таким образом, напрашивается вывод о положительной роли связанной воды, присутствующей в компонентах смеси, на процесс горения. Наличие воды приводит к взаимодействию ее с алюминием и образованию водорода и оксида алюминия.



Реакция протекает с выделением большого количества тепла, а образующийся водород, являясь сильным восстановителем, вступает в реакцию взаимодействия с оксидом кремния и восстанавливает кремний, согласно уравнению



Для подтверждения высказанной гипотезы рассмотрим еще раз системы, содержащие в качестве добавки янтарную кислоту, водный раствор аммиака и смесь этих двух соединений, вводимых в состав шихты. Температурные кривые горения показывают (Рис. 1в), что присутствие янтарной кислоты уже снижает индукционный период. Водный раствор аммиака (нашатырный спирт) усиливает этот эффект, повышая температуру горения. Участие его в процессе горения многоступенчатое. Во-первых, при нагреве молекула

нашатырного спирта разваливается на воду и аммиак. Затем идет процесс окисления аммиака с образованием воды и азота и уже две молекулы воды участвуют в процессе горения, взаимодействуя с алюминием, а образующийся при этом водород восстанавливает из кварца кремний. В сумме все эти процессы проявляются в снижении индукционного периода и повышении температуры горения.

При совместном присутствии янтарной кислоты и раствора аммиака процессы усложняются. Как известно вначале при действии аммиака на янтарную кислоту образуется аммонийная соль янтарной кислоты, которая при нагревании теряет две молекулы воды и превращается в полный амид янтарной кислоты. Амид янтарной кислоты при дальнейшем нагревании теряет из двух своих аминогрупп ( $-NH_2$ ) одну молекулу аммиака и превращается в пятичленное циклическое соединение – имид янтарной кислоты (имидная группа  $=NH$ ). Одновременно идет процесс восстановления диоксида кремния. Все эти процессы отражаются в сложном ходе температурного профиля процесса горения, показывающего уменьшение индукционного периода, но в меньшей степени, чем при использовании одного раствора аммиака и более высокую температуру за максимумом кривой. Многостадийность химических реакций обеспечивают более высокий уровень температуры на стадии постпроцессов (стадия догорания) при формировании фазового состава продуктов синтеза.

На рисунке 2 приведена зависимость максимальной температуры горения в зависимости от вида вводимых модификаторов. Кривая  $T_{\text{макс.}} = f(M)$  состоит из трех участков, показывающих рост температуры: 1 – от содержания азота (аминогруппа) в добавке-модификаторе, 2- присутствия группы ОН в спиртах и 3- присутствия группы ОН в кислотах.

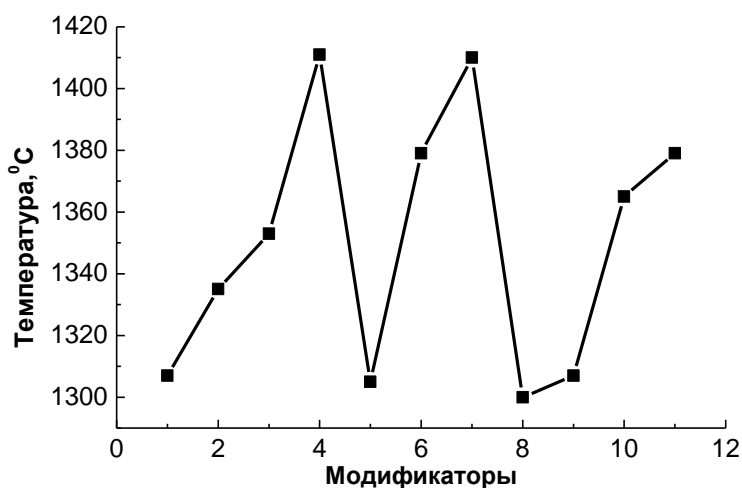


Рисунок 2 –Зависимость максимальной температуры горения системы  $Al+SiO_2$  без (1) и в присутствии добавок-активаторов горения: 2-ацетанилид, 3 – дициандиамид, 4 – мочевина, 5- нашатырный спирт, 6 – манит, 7- поливиниловый спирт, 8 –янтарная кислота+нашатырный спирт, 9 – янтарная кислота, 10 - лимонная кислота, 11 – кремневая кислота водная

Активация процесса горения введением различных добавок связана как непосредственно с присутствием конкретного химического соединения в шихтовой смеси, так и с изменением структуры и состояния поверхности частиц кварца в результате перемешивания и истирания в ступке с вводимой добавкой. На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические снимки частиц кварца в исходном состоянии и при истирании в ступке с вводимыми добавками. Используемый в работе кварцит отличается наличием достаточно большого количества примесей (до 18,7% микроклина  $-K(Si_3Al)O_8$ ), и слоистой структурой поверхности частиц (рисунок 3а). Это придает частицам специфическую окраску, как следствие природного модифицирования их поверхностного слоя.

При введении в кварцевый порошок кремневой водной кислоты вблизи и на

поверхности частиц формируется высокодисперсная аморфная пленка (рисунок 3 б, в). При этом было обнаружено, что в порошке присутствуют частицы двух видов: не проявляющих структурной упорядоченности, вероятно образованные кремневой кислотой (видимый размер 10—12нм), и более мелкими (зернистые образования) поликристаллическими, с большой долей вероятности кубическими структурами. Округлые частицы первого вида встречаются чаще и могут находиться как в виде самостоятельных образований, так и быть приуроченными к частицам кварца. Округлых частиц второй разновидности в самостоятельных агрегатных образованиях не обнаружено.

При истирании с поливиниловым спиртом происходит частичное разрушение поверхностного слоя частицы кварца. Наблюдается присутствие большого количества обломков на поверхности кварцевых частиц (рисунок 3г-е). Процесс разрушения поверхностного слоя усиливается в присутствии янтарной кислоты. В образце присутствуют крупные плотные обломки, агрегаты и скопления мелких пластинчатых и, реже, округлые частицы. Края плотных обломков «собирают» более мелкие частицы (рисунок 3ж-и). По микродифракционным картинам видно, что в образце присутствуют как кристаллические, так и не проявляющие структуру частицы.

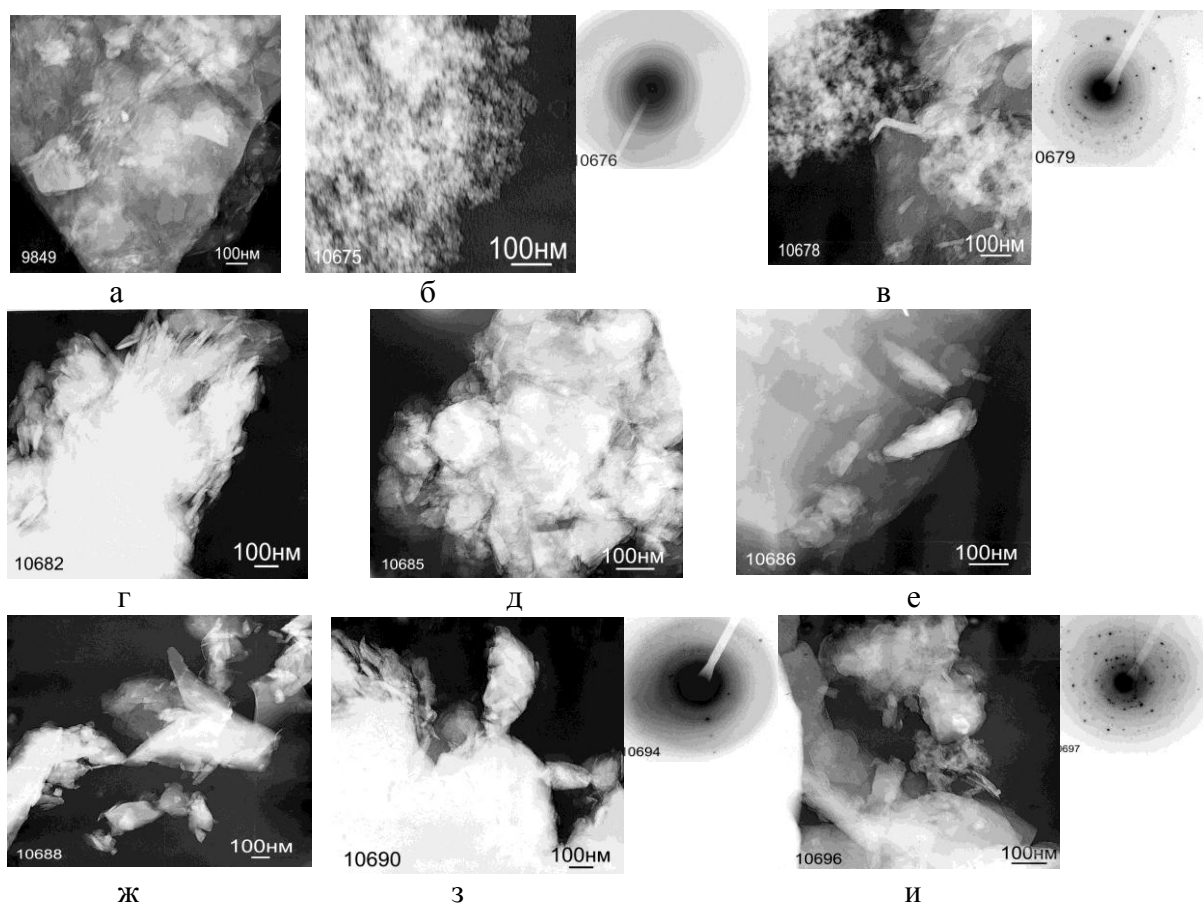


Рисунок 3- Микроструктура частиц кварца в исходном состоянии (а) и после ручного измельчения с кремневой кислотой (б, в), поливиниловым спиртом (г-е) и с янтарной кислотой (ж-и)

Специфика структуры поверхности частиц при наличии модифицирующих добавок сказывается на кинетических особенностях процесса горения такого материала. В свою очередь кинетические и тепловые характеристики горения определяют конечный результат процесса горения – фазовый состав продуктов синтеза, от которого зависят его эксплуатационные свойства материала и качество в целом. В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов на основе кварца при участии добавок-активаторов.

Из представленных данных, прежде всего, следует, что присутствие добавок способствует более полному развитию окислительно-восстановительных процессов с образованием основной фазы- корунда, восстановленного кремния и формирования нитрида алюминия. Наиболее полная реализация исходного алюминия и восстановление кремния имеют место при содержании в шихте смеси янтарной кислоты и нашатырного спирта. Количество нитрида алюминия в продуктах реакции увеличивается с повышением температуры горения и при наличии в шихтовой смеси азотсодержащих добавок. Присутствие в достаточном количестве связанной воды и аммиачной группы в добавках-активаторах положительно отражается на увеличении количества матричной фазы (корунда) и нитрида алюминия.

Таблица 1 – Фазовый состав в продуктах горения образцов  $\text{SiO}_2+\text{Al}$  в зависимости от вида вводимых добавок-активаторов в количестве 5%

Фазы	Содержание фаз, %							
	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	48,4	50,7	51,2	43,6	53,1	54,5	59,9	54,6
Si	12,9	14,0	12,3	14,9	15,4	24,5	15,4	18,2
AlN	-	2,8	7,8	-	2,8	9,5	4,1	7,0
$\text{FeAl}_3\text{Si}_2$	1,8	5,5	2,6	1,4	1,8	1,3	1,4	3,3
$\text{SiO}_2$	24,7	18,5	18,1	29,9	16,4	7,7	10,7	12,5
Al	12,2	8,6	9,0	10,2	10,5	2,5	9,5	4,4
1- $\text{SiO}_2+\text{Al}$ , 2- $(\text{SiO}_2+\text{SiO}_2\text{ nH}_2\text{O})+\text{Al}$ , 3- $(\text{SiO}_2+(\text{C}_2\text{H}_3\text{OH})_n)+\text{Al}$ , 4- $(\text{SiO}_2+\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)+\text{Al}$ , 5- $(\text{SiO}_2+\text{NH}_4\text{OH})+\text{Al}$ , 6- $(\text{SiO}_2+\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4+\text{NH}_4\text{OH})+\text{Al}$ , 7- $(\text{SiO}_2+\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)+\text{Al}$ , 8- $(\text{SiO}_2+\text{C}_8\text{H}_9\text{ON})+\text{Al}$								

Особое внимание заслуживают результаты по роли связанной воды, присутствующей в добавках-активаторах. С увеличением ее количества повышается и выход в продуктах синтеза матричной фазы (корунда), что должно сказаться в совокупности с наличием нитрида алюминия на повышении качества материала в отношении его прочности и теплостойкости.

Таким образом, установлен положительный эффект присутствия в шихте различных органических и неорганических добавок, активирующих процесс горения систем на основе диоксида кремния. Присутствие в достаточном количестве связанной воды и аминогрупп в добавках-активаторах способствует повышению температуры горения, увеличению количества матричной фазы (корунда) и нитрида алюминия в продуктах синтеза. Установлены специфические особенности воздействия добавок янтарной кислоты на процесс горения, проявляющиеся в повышении кинетических характеристик и температуры горения систем. Получено, что наиболее полная реализация исходного алюминия и восстановление кремния имеют место при содержании в шихте смеси янтарной кислоты с нашатырным спиртом.

### Литература

1. Химия синтеза сжиганием./Ред. М. Кондзуми. Пер. с японск. – М.: Мир, 1998,- 247с.
2. Мержанов А.Г. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов // Успехи химии. – 2003. – Т.72, №4. – С. 323 – 345.
3. Ляхов Н.З., талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск: Параллель, 2008 – 168 с.
4. Мофа Н.Н. Композиционные материалы, полученные СВ-синтезом предварительно активированного и модифицированного кварцсодержащего материала // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии

неорганических материалов».– М., 2002. – С. 278 – 282.

5. Абовян Л.С., Нерсисян Г.А., Харатян С.Л. Активированное горение системы SiO<sub>2</sub> – Al-C и синтез композиционных порошков SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, №2. – С. 51 -55.

### **КРЕМНИДІҢ ДИОКСИДІНІҢ НЕГІЗІНДЕ ЖҮЙЕЛЕРІН ӨЖ-СИНТЕЗІНДЕ МИКРОҚОСЫМШАЛАРДЫҢ АКТИВТЕНДІРУІ РӨЛІ**

**Н.Н.Мофа\*, С.Х. Ақназаров\*, Б.С.Садықов\*, А. Асылбек\*\*, А.С.Дегтярева\*\*.**

\* Жанудың мәселелерінің институты, Әл Фараби ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

\*\* К.И.Сатпаев атындағы ҚазҰТУ, Алматы, Қазақстан

*Байламды суды және амин топ болатын әр түрлі органикалық заттардың қосымшаларының жануды реакцияның активациясы шарттарындағы бастауды заңдылық және SiO<sub>2</sub>+Alдің жүйесінің жануы зерттелген. Бастапқы қоспаға қосымшаларды енгізуде оталдыруды индукция мерзімі, жануды кинетика және процесстің термодинамиялық мінездемелері өзгеретінін көрсетілген. Бұл тотықтырғыш – тотықсызғыш реакциялардың дамытуы және синтез жасалған үлгінің қатайту себепші болатын ультрадисперс нитрид қосуларының құрастыруына толығырақ мүмкіндік туғызады.*

### **ROLE OF MICROADDITIVES IN ACTIVATION OF SELF-EXTENDING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF SYSTEMS ON THE BASIS OF THE SILICON DIOXIDE**

**Mofa\* N.N., Aknazarov S.H. \*, Sadykov \* B. C, Asylbek \*\* A, Degtjareva A.S. \*\***

\* Institute of combustion problems of al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan

\*\* K.I.Satpaev KazNTU, Almaty, Kazakhstan

*Laws of initiation and burning of system SiO<sub>2</sub>+Al in the conditions of activation of reaction of burning by additives of the various organic connections containing bonding water and amino groups are investigated. It is shown that at introduction of additives in an initial mix the induction period of ignition, cinetics of burning and thermodynamic characteristics of process that promotes fuller development of oxidation-reduction reactions and formation of ultradisperse nitride compounds promoting hardening of the synthesized sample.*

### **СОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТИ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ НА ВОДНОЙ АКВАТОРИИ**

**Кудайбергенов К.К., Мусакулова М.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А.**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения,  
Казахстан, г.Алматы, kenes\_85\_85@mail.ru

*В этом исследовании рисовая шелуха, которая является отходом сельского хозяйства использована в качестве сорбента для очистки нефтяных загрязнений. Микроструктура и морфология карбонизованной рисовой шелухи были исследованы методами ИК - спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сорбционная способность рисовой шелухи и абрикосовой косточки, карбонизованных при различных температурах были сравнены. Рисовая шелуха, карбонизованная при 600-700 °С сорбирует > 15,0 г/г тяжелой нефти и <1,5 г/г воды.*