

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Эта диссертация посвящена разработке новых химических составов, включающих триоксид бора, алюминий, нитрат калия и различные флюсовые добавки. Целью этих составов является создание экологически чистой технологии для производства сплавов борида алюминия и клинкеров для высокоглиноземистых цементов.

В рамках исследования были определены параметры процессов горения в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который отличается высокой энергоемкостью. Осуществлены экспериментальные работы по изучению влияния различных факторов на процесс синтеза боридов алюминия, включая размерность частиц компонентов, степень уплотнения исходной смеси, количество используемого восстановителя, а также наличие флюсующих и энергоемких добавок.

Исходя из результатов исследований, был подобран и оптимизирован состав шихты, учитывающий степень восстановления каждого компонента и эффективность действия восстановителя. Это позволило улучшить процесс синтеза и повысить его эффективность.

Актуальность темы диссертационного исследования. Современная экономика ставит перед собой задачу энергосбережения как одну из главных приоритетов. Metallургия, как одна из наиболее ресурсоемких отраслей промышленности, активно ищет пути для сокращения потребления энергетических и материальных ресурсов. Эта тенденция находит отражение в стремлении минимизировать расходы.

При физико-химической обработке сырья, помимо основных продуктов, образуются побочные, не являющиеся целью производственного процесса. Однако, вторичные материалы, такие как металлургические шлаки, могут быть использованы в качестве основных или дополнительных компонентов для производства сопутствующей продукции.

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которую мы разработали для получения сплавов в машиностроении, соответствует принципам безотходного производства. Этот инновационный метод основан на энергии, вырабатываемой химическими реакциями вовремя СВС, что знаменует собой новый подход в научных исследованиях. Процесс СВС характеризуется простотой реализации, минимальными процедурными шагами, сниженным энергопотреблением и способностью получать продукты высокой чистоты. Такой подход подчеркивает растущую необходимость внедрения технологий, которые максимально эффективно используют природные ресурсы при одновременной охране окружающей среды, особенно в контексте современного производства, где значительная часть сырья часто превращается в отходы.

Для достижения этих результатов необходимо создать оптимальные условия для контроля физико-химических взаимодействий в металлургических системах. Это представляет собой задачу многокритериальной оптимизации, которая остается ключевой в теории и практике производства металлов и сплавов.

Современные методы получения боридов алюминия, такие как алюминотермический процесс в печи, синтез с использованием элементарных форм, электролиз в расплавленной среде, осаждение в газовой фазе, электрохимические процессы в расплавах оксидов галогенов и восстановление оксида бора тетрафторборатом калия в криолитических расплавах, часто характеризуются значительными энергозатратами и длительным временем обработки, а также необходимостью в сложном оборудовании. Кроме того, эти методы приводят к образованию отходов, которые требуют вторичной переработки, что влечет за собой дополнительные расходы. Эти характеристики подчеркивают необходимость более эффективных и экологически чистых методов производства в этой области.

В исследовании, представленном в данной работе, технология производства боридов алюминия осуществляется за счет тепловыделения экзотермических реакций между восстановителем и окислителем. Эти реакции проходят вне печи в чугунных тиглях, делая процесс быстрым и экологически безопасным. В качестве побочного продукта образуется алюминотермический шлак, который обладает свойствами, позволяющими использовать его в производстве высокоглиноземистых клинкеров.

Оптимизация процесса синтеза боридов алюминия методом СВС включает в себя создание рецептуры для получения шлака с определенными физико-химическими характеристиками. Эти характеристики, такие как текучесть, низкая вязкость и плотность, способствуют эффективному разделению фаз, формированию однородного сплава с высокими показателями выхода и извлечения бора.

Цель данного исследования заключается в разработке экологичной и безотходной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для производства боридов алюминия. В этой технологии используются энергоемкие компоненты, такие как KNO_3 , и комбинированный флюс, состоящий из CaF_2 и KBF_4 . Разработанная технология предназначена для создания абразивов и производства клинкеров для высокоглиноземистых цементов.

Задачи, определенные в рамках диссертации для достижения этой цели:

1. Определение начального состава шихты: проведение фазового и элементного анализа, ситового анализа и изучение термодинамических характеристик систем, включающих триоксид бора, алюминий, нитрат калия и фторид кальция. Цель этого этапа - оптимизация процесса получения, включая учет теплотерь и термодинамических параметров горения (температура, скорость, тепловыделение) с использованием программы HSC Chemistry.

2. Подготовка сырья: механохимическая активация исходного сырья для ускорения экзотермических реакций. Оценка физико-механических факторов, влияющих на выход сплава борида алюминия, особенно в присутствии полевого шпата.

3. Исследование факторов, влияющих на кинетические и энергетические характеристики синтеза: изучение влияния гранулометрического состава

шихтовых материалов, количества восстановителя, флюсов и энергетических добавок для оптимизации выхода целевого продукта.

Оптимизация технологии получения шихты боридов алюминия: разработка технологии с использованием энергоемких добавок и фторида кальция, а также создание регламента технологического процесса в соответствии с ГОСТом для получения твердых композиций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель термодинамических равновесий: Разработана модель, предсказывающая изменения термодинамических параметров, таких как энтальпия (H), энтропия (S), теплоемкость (Cp), равновесная константа реакции (Kr), а также параметры энергии Гиббса в диапазоне температур от 500 до 1900 К. Это позволило определить макрокинетические условия для осуществления СВС-синтеза борида алюминия, учитывая физико-химические параметры исходного сырья с использованием программы HSC Chemistry.

2. Гранулометрический состав и уплотнение компонентов: Изучение гранулометрического состава и степени уплотнения компонентов восстановителя (Al), окислителя (B₂O₃) и фторидных солей CaF₂ для обеспечения полного протекания процесса проплавки шихты. Это приводит к формированию подвижных жидкотекучих шлаков, которые способствуют эффективному фазоразделению и обогащению сплава бором до 92,81%.

3. Рецептуры: Разработка оптимальных рецептур, включающих 15,0-20,0% KNO₃ (энергоемкие добавки) и 6,0-11,0% смесового флюса (CaF₂ и KBF₄), для ускорения процессов проплавления и горения шихты. Это повышает эффективность выхода целевых продуктов - борида алюминия и высокоглиноземистого шлака, демонстрируя выход сплава до 92,81% и переход бора в сплав до 98,41%.

4. Технологический регламент и синтез клинкеров: Разработка технологического регламента для безотходной технологии получения боридов алюминия и цикла синтеза высокоглиноземистых клинкеров. Клинкеры имеют следующий процентный состав: Al₂O₃ – 69,44%; CaO – 22,57%; Fe₂O₃ – 1,40%; MgO – 1,56%; K₂O+Na₂O – 0,62%; B₂O₃ – 0,085%; TiO₂ – 0,11%; SiO₂ – 0,62%, а также газообразную фазу CO₂ – 18,80%. Этот состав соответствует марке высокоглиноземистого клинкера КВЦ-60.

Объектом данного исследования являются высокоэнергетические композиции, основанные на системах триоксида бора, алюминия, нитрата калия (селитры) и фторида кальция (плавиковый шпат).

Предметом исследования выступает определение условий синтеза целевых материалов с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В рамках исследования осуществляется изучение гранулометрического состава компонентов и степени уплотнения шихты, что необходимо для обеспечения полного протекания процесса и эффективного фазоразделения продуктов, с целью получения высокого содержания бора в корольке сплава.

Также в исследовании рассматриваются рецептурные возможности, влияющие на выход целевых продуктов, в частности, борида алюминия и

высокоглиноземистого шлака. Особое внимание уделяется оптимизации синтеза борида алюминия в рамках данной технологии.

Методология исследования. В рамках решения поставленных задач для достижения целей исследования были использованы различные методы: термодинамические расчеты с помощью программы HSC Chemistry, термогравиметрический анализ, измерение скорости горения, рентгеноструктурный анализ, определение температуры горения, а также лабораторные эксперименты для синтеза целевых продуктов, таких как борид алюминия и высокоглиноземистый шлак.

Новизна данной работы заключается в использовании метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимии для получения сплава борида алюминия из смеси порошков борного ангидрида, алюминия и флюсов. Основные новаторские аспекты работы включают:

- Разработку формулы для шихты, основанной на системах триоксида бора и алюминия, нитрата калия и фторида кальция;
- Модификацию традиционных методов изготовления сплава борида алюминия с изучением влияния рецептурных факторов в системах, содержащих триоксид бора, алюминий, нитрат калия и фторид кальция;
- Выявление закономерностей, как рецептурные факторы влияют на выход целевых продуктов, включая борид алюминия и высокоглиноземистый шлак.

Теоретическая значимость.

Теоретическая значимость диссертации заключается в возможности расширения применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения материалов высокой чистоты многофункционального назначения из сырья природного происхождения, техногенных и бытовых отходов Республики. СВС процесс не энергозатратный так как, процесс синтеза реализуется за счет тепла экзотермических реакций реагирующих компонентов, безотходный, позволяющий использовать побочные продукты реакции в народном хозяйстве. Предлагаемая технология проста в реализации и аппаратурном оформлении, энергосберегающая, экологическая.

Практическая значимость работы.

Практическая ценность исследования обусловлена необходимостью развития различных отраслей промышленности, таких как машиностроение, ядерная энергетика, металлургия, ракетная техника и других, где требуются высокоэнергетические материалы. Разработка метода получения таких материалов, которые обладают высокими энергетическими характеристиками, и осуществление этого процесса экологически чистым и безотходным способом, имеет большое экономическое и промышленное значение. Особенно это актуально для Казахстана, обладающего обширной сырьевой базой боридов. Производство диборидов в Казахстане на основе местного сырья с использованием энергосберегающей, экологически чистой и безотходной технологии способно обеспечить экономическую безопасность страны.

Апробация работы.

- *Материалы международной научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии и инженерии в пищевой и легкой промышленности» посвященной 80-летию академика НАН РК Кулажанова Куралбека Садибаевича. 23 февраля 2023 года*

- *Материалы III Международной научно-практической конференции «SCIENCE AND BUSINESS-2021».*

- *XI МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. 19-20 ноября 2021 г.*

- *LXXIV Международная научная конференция. Актуальные исследования в современном мире. 26-27 июнь 2021г.*

- *Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ЭЛЕМИ», Алматы, Казахстан, 6-8 апреля 2021 года. – С. 99*

Личный вклад автора. Заключается в постановке и проведении экспериментов, определении методов анализа и путей решения поставленных практических и теоретических задач, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей и отчетов.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликовано 14 научных статей, из которых 2 статья опубликована в издании, входящем в Базу данных Scopus; 3 научные статьи в журналах, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК; 3 статьи в материалах международных научных конференций, 3 свидетельство о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом, патент на полезную модель №7075.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами.

Тема представленной к защите диссертации «Создание безотходной, технологии получения целевых материалов за счет тепла экзоэнергетических реакций методом СВС», выполнена в рамках проекта фундаментальных исследований: «Грантовое финансирование» ИРН АР08857190 по теме «Создание безотходной, высокоэнергетической технологии получения целевых материалов для машиностроения за счет тепла экзотермических реакций реагирующих веществ методом СВС».

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 103 страницах и включает 27 рисунка и 35 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников из 108 наименований.