

^b Табиғи қосылыстарды зерттеу Ұлттық орталығы, Фармация мектебі, Миссиссипи Университеті, MS 38677, АҚШ

^c Фармакогнозия Факультеті, Фармация мектебі, Миссиссипи Университеті, MS 38677, АҚШ

Өндірісте маңызы бар Limonium gmelinii өсімдігінің жоғарғы бөлігін стандарттау үшін, оның негізінде дәрілік түрлер тудыруда, зерттеу объектілерінен индивидуал заттар алынып, олар идентификацияланды.

BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS OF ABOVEGROUND PART OF LIMONIUM GMELINII

**Zh.A. Kozhamkulova^a, A.V. Gadetskaya^a, S. Nurbossynova^a, G.E. Zhussupova^a,
Zh.A. Abilov^a, S. A. Ross^{b,c}**

^a Al-farabi Kazakh National University, Department of Chemistry, Almaty, Kazakhstan
zhusupova@gmail.com

^b National Center for Natural Products Research, School of Pharmacy, The University of Mississippi, University, MS 38677, USA

^c Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, The University of Mississippi, University, MS 38677, USA

For standardization of the aboveground part of the industrially important plant species Limonium gmelinii, and potential medicinal agents, created on its basis, separation of individual compounds and their identification have been carried out.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОВОЛЬФРАМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ СЫРЬЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА И ВОЛЬФРАМОВОГО ЛОМА

Н.Ю.Головченко, Г.И. Ксандопуло, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы

На основании анализа литературных источников о влиянии давления на протекание металлотермических процессов и работ ТОО «Флога» по получению ферромолибдена и ферротитана был выбран процесс получения ферровольфрама в тиглях под давлением, позволяющий за счет возникающего давления подавлять разброс реагирующей смеси и снижать потери основного материала на испарение.

Введение

Одним из важных практических и теоретических вопросов является влияние температуры и внешнего давления на извлечение восстанавливаемых элементов в слиток [1-5].

В связи с особенностями алюминотермического горения оксидов, когда температура горения превышает температуру кипения алюминия, происходит взрывообразный процесс, при этом происходит разброс реагирующей смеси и потери металла за счет испарения оксидов. Повышение давления в системе приводит к увеличению скорости протекания реакции, что важно при получении ферровольфрама из сырья с низким содержанием оксида вольфрама.

Экспериментальная часть

К операциям подготовки составляющих шихту материалов относятся: помол, сушка, отсеб.

Используемое вольфрамсодержащее сырье подвергалось сушке в сушильном шкафу (влажность 16 %). Эта операция для вольфрамсодержащего сырья необходима по той причине, что присутствие влаги приводит к образованию паров воды в процессе плавки, что значительно снижает температуру испарения триоксида вольфрама и приводит к потерям оксида. Температура сушки окалина 270-350 °С, плавикового шпата 400-420 °С, селитры 100-110 °С, вольфрамсодержащего сырья 250-270 °С.

Перед приготовлением шихты окускованную селитру разбивали и измельчали.

Используемый алюминий перед применением рассеивали до крупности необходимых размеров.

При получении ферровольфрама под давлением в качестве вторичного вольфрамового сырья использовали лом различного происхождения.

При применении ферровольфрамового и вольфрамового лома процесс подготовки его к плавке требует лишь его очистки от загрязнения и измельчение до небольших кусков под пневматическим прессом. Применение же смеси молибденовой и вольфрамовой проволоки требует специальной технологии их разделения. Для отделения вольфрамовой проволоки их смесь обрабатывали разбавленной азотной кислотой. Молибден растворяется и выпадает в осадок в виде белого порошка оксида молибдена.



Вольфрамовую проволоку промывали от кислоты и сушили.

Главным критерием в случае получения ферровольфрама из бедного сырья и вольфрамового лома является температура плавления вольфрама. В следствии чего, необходимо подобрать такие условия (теплоту процесса и температуру), при которых бы произошло полное проплавление металла и растворение составляющих сплава друг в друге. Следовательно, температура процесса должна быть не ниже 3380 °С. Горение триоксида железа с алюминием, как основного источника температуры, обеспечивает температуру реакции 3200 °С.

Расчет необходимого количества тепла для металлов группы Мо, Сг, V, W и др., исходя из температуры процесса производили по формуле:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot \delta H' + 1400, \quad (2)$$

где $\delta H' = 196 \text{ кДж/г} \cdot \text{атом}$.

При расчете удельной теплоты процесса учитывали потери тепла на прогрев тигля.

Состав шихты рассчитывали общепринятым способом, исходя из требований к содержанию основного металла в сплаве (ФВ-70) и объема тигля под давлением 2,5 л. На 1 кг лома необходимо 428 г железа. Для получения 428 г железа необходимо взять 642 г красной окалины с учетом степени ее алюминотермического восстановления.

Для восстановления этого количества окалины алюминотермическим способом необходимо 217 г алюминия.

Состав шихты, г:

Вольфрамовый лом – 1000

Триоксид железа – 642

Алюминий – 217

Плавиковый шпат – 32

При таком составе шихты удельная теплота процесса, исходя из стандартной теплоты образования триоксида железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ $0,642 \cdot 0,9 \cdot 1280 = 739,584 \text{ ккал/кг}$), определялась:

$$\delta H' = \frac{739,584}{1,642} = 450 \text{ ккал/кг}$$

Удельная теплота процесса на грамм-атом: $\delta H' = 42,3 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$ или $176,8 \text{ кДж/г} \cdot \text{атом}$, тогда температура процесса будет:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot 176,8 + 1400 = 3479 \text{ К},$$

что значительно ниже температуры плавления вольфрама.

Необходимая температура процесса должна быть выше температуры плавления

вольфрама, чтоб покрыть теплотери и расплавить вольфрам.

$$T_{\text{пр}} = 3530 \div 3550 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Для расчета максимальной температуры металлотермической реакции Шиндловский А.А. предложил уравнение:

$$t = Q - \sum (L_{\text{пл}} + L_{\text{кип}}) / \sum C_p \quad (3)$$

где $\sum C_p$ – сумма теплоемкостей продуктов реакции, Дж/моль·К;

$\sum (L_{\text{пл}} + L_{\text{кип}})$ – сумма скрытых теплот плавления и испарения продуктов реакции, Дж/моль.

Из формулы (3) определяется необходимая удельная теплота процесса:

$$\delta H' = 196 \text{ кДж/г} \cdot \text{атом}$$

Недостающее количество тепла вносится в шихту подогревающей добавкой ($\text{KNO}_3 + \text{Al}$). При сгорании 1 г-атома селитры выделяется 40 ккал тепла. Для обеспечения расплавления вольфрама и образования однородного сплава, а также на перекрытие тепловых потерь необходимое количество селитры на приведенный выше состав шихты 80 г.

Состав шихты с подогревающей добавкой, г:

Вольфрамовый лом – 1000

Триоксид железа – 642

Селитра – 80

Алюминий – 253

Плавиновый шпат – 38

Эксперименты проводили в чугунном тигле.

Лабораторный тигель объемом 2,5 л снабжен крышкой, с монтированным манометром, в крышке имеются отверстия для поджига и спускной клапан. Края тигля в месте контакта с крышкой имеют пазы для уплотнителя, а на крышке с внутренней по окружности имеется выступ, обеспечивающий более плотный контакт с тиглем. Крышка фиксируется на тигле захватами и прижимается винтом (рисунок 1).



Рисунок 1 – Тигель

Подбор условий проведения плавки под давлением и отработка параметров процесса

Для подбора оптимальных условий проведения процесса проводили различные варианты экспериментов. Изменяли количество загрузки шихты, варьировали величину давления и время процесса. Данные результатов экспериментов сведены в таблицу 1.

Таблица 1- Результаты экспериментов

№	Состав шихты, г					Общий вес шихты, г	Время, сек	Давление, атм
	вольф. лом	Fe ₂ O ₃	селитра	Al	плав. шпат			
1	1000	642	-	217	32	1891	20	-
2	1000	642	80	253	38	2013	20	1
3	1000	642	80	253	38	2013	15	2
4	1000	642	80	253	38	2013	15	3
5	1000	642	80	253	38	2013	10	5
6	1500	936	120	379	57	2992	20	7
7	1500	936	120	379	57	2992	30	9
8	1500	936	120	379	57	2992	42	11
9	2000	1284	160	506	76	4026	50	12
10	2000	1284	160	506	76	4026	65	13
11	2000	1284	150	503	75,5	4012,5	70	13
12	2000	1284	140	501	75	4000	70-72	15

Скорость процесса с приложением давления меняется. При малых величинах давления скорость процесса увеличивается (1-6 атм), при давлении свыше 6 атм время горения так же увеличивается.

При визуальном осмотре полученных сплавов видно, что полученные корольки образцов 1 – 6 имеют неоднородную структуру, в них имеются не проплавленные части вольфрама, образцы 7 – 8 имеют более однородный сплав, наилучшие результаты получены с образцами 9 – 12 (таблица 2).

Таблица 2- Элементный анализ образцов

№	Спектр	Элементы, %				Итог
		Al	Si	Fe	W	
1	Спектр 1	0,1	1,2	1,0	97,7	100
	Спектр 2	0,8	1,0	77,4	20,8	100
	Спектр 3	0,5	0,4	-	99,1	100
7	Спектр 1	1,8	0,6	1,82	96,5	100
	Спектр 2	1,4	0,72	27,78	70,1	100
	Спектр 3	1,09	0,7	60,41	38,1	100
11	Спектр 1	0,5	0,6	28,4	70,5	100
	Спектр 2	1,2	0,32	27,50	71,07	100
	Спектр 3	1,06	0,38	27,66	70,9	100

Номера образцов в таблице 1 соответствуют номерам в таблице 2.

Полученный сплав п.11 соответствует требованиям ГОСТа.

Причиной неоднородности образцов 1 – 7 является очень высокая скорость горения системы, во время процесса куски металла не успевали проплавиться. Избыточное давление при горении до определенной величины его значения приводит к ускорению процесса горения, в исследуемом случае максимальное давление приводящее к ускорению процесса 7 атм. При давлении 9 атм скорость горения начинает снижаться. Наилучшие результаты, когда сплав получается однородный, при давлении 11-13 атм и скорости горения 50-72 сек. На рисунке 2 дана графическая зависимость изменения времени процесса от величины давления.

При увеличении навески образца, т.к. изменяется термичность системы (масштабный

фактор процесса), возможно уменьшение доли подогревающей добавки.

На приведенном рисунке 3 наглядно прослеживается, что увеличение времени процесса способствует получению однородного расплава. При времени прохождения плавки 70 сек. практически нет отклонения от требуемого процентного соотношения компонентов.

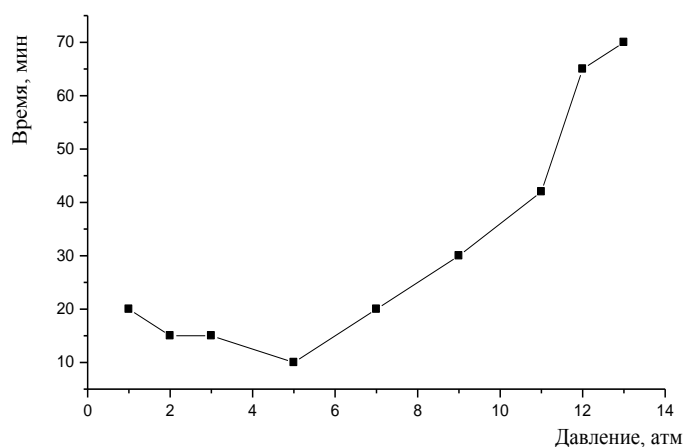


Рисунок 2 - Изменение времени горения от величины давления

Масштабный фактор оказывает определенное влияние на протекание металлотермического процесса. С увеличением навески шихты увеличивается и ее термичность, следовательно можно снизить количество подогревающей добавки. Эксперименты проводились в тигле объемом 55 л., в качестве уплотнителя между крышкой и тиглем для обеспечения герметичности использовался асбестовый шнур. Вольфрамовый лом измельчался прессом.

Состав шихты, кг:

Вольфрамовый лом – 31

Триоксид железа – 19,5

Алюминий – 6,8

Селитра – 0,5

Плавленый шпат – 1,0

Общий вес шихты 58,8 кг.

Доля селитры от общего веса шихты 0,85 %.

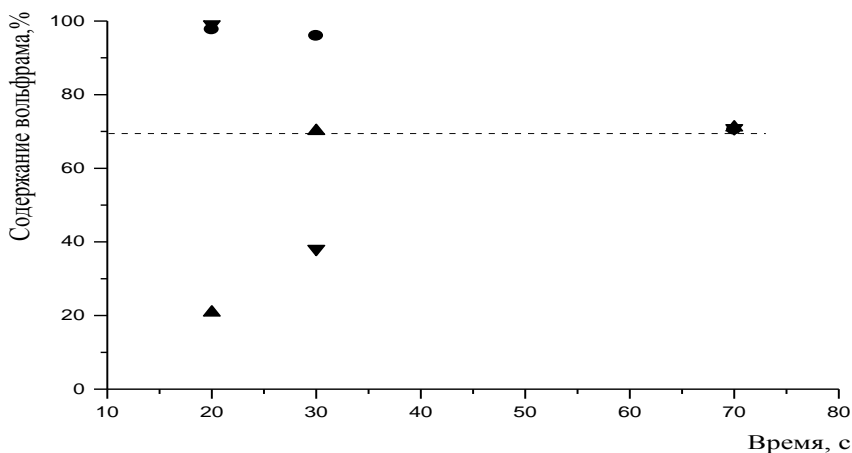


Рисунок 3 - Зависимость однородности сплава от времени процесса

Поджиг проводился электроимпульсом через латр. Давление в системе 7-8 атм, время горения 120-150 сек.

Полученный сплав однородный, вес слитка 43 кг, расчетный вес слитка 44 кг. Состав сплава приведен в таблице 3.

Проведенные эксперименты в тиглях объемом 2,5 и 55 л позволили определить параметры процесса в зависимости от влияния давления на скорость процесса, определить зависимость однородности сплава от времени процесса.

Таблица 3- Данные элементного состава сплава

Спектр	Элементы, %					Итог
	Al	Si	W	Fe	Mo	
Спектр 1	1,2	0,40	71,07	27,28	0,05	100
Спектр 2	1,09	0,36	69,84	28,62	0,09	100
Спектр 3	1,7	0,41	72,4	25,49	0,07	100
Среднее	1,33	0,39	71,10	27,13	0,07	100

Сплав однородный с незначительными примесями соответствует требованиям ГОСТа.
Заключение

1. Отработаны составы шихт для получения ферровольфрама, требуемого состава из сырья с низким содержанием вольфрама, получены сплавы.
2. Подобрано количество подогревающей добавки для шихты из вольфрамового лома и бедного сырья.
3. Исследовано влияние избыточного давления на показатели плавки при получении ферровольфрама.
4. Было выявлено, что увеличение крупности зерен вольфрамита снижает выход сплава вследствие уменьшения поверхности реагирующих веществ и возрастания тепловых потерь.
5. Масштабный фактор оказывает определенное влияние на протекание металлургического процесса. С увеличением навески шихты увеличивается и ее термичность, следовательно можно снизить количество подогревающей добавки.

Литература

Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Саморастространяющийся высокотемпературный синтез чистых тугоплавких неорганических соединений. // Доклад АН СССР. – т. 225, № 1, 1980, С. 120-124.

1. Подергин В.А. Металлургические системы. М.: Металлургия, 1992, 189 с.
2. Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. // ЖФХ. 1950. – Т.34, - Вып.11. – С. 1302-1311.
3. ISSN 0967-0912, Steel in Translation, 2008, Vol. 38, No. 6, pp. 470–474. © Allerton Press, Inc., 2008. S.M. Nekhamin, 2008, published in “Stal’,” 2008, No. 6, pp. 43–47.
4. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И. К вопросу о факторах, определяющих температуру внепечной алюминотермической плавки. – М.: Черная металлургия, 1961, № 1.

ҚЫСЫММЕН ВОЛЬФРАМ ЖӘНЕ ВОЛФРАМ СЫНАҒЫНЫҢ АЛАСА МАЗМҰНДЫ ШИКІЗАТТАН ФЕРРОВЛЬФРАМДЫ АЛУ

Н.Ю.Головченко, Г.И.Ксандопуло, С.Х.Ақназаров.

Жанудың мәселелерінің институты, Әл Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы

Металлотермиялық процесстердің азуына қысымдың әсері туралы әдеби көз және Флога ЖШС-дың ферромolibден және ферротитанның алуы жұмыстар негізінде қысым астында қыш тостағандарыда ферровольфрамның алу процессі таңдалған болды. Пайда болатын қысым арқасында елегіш қоспаның шашылуын басылады және булануға негізгі материалдың жоғалтуы төмендетуге мүмкіндік береді.

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