

**Г.И. КРАПИВКО**, соискатель, Институт восстанавливаемой энергетики, НАН Украины, г. Киев

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ $\text{SiO}_2$ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Досліджено можливість одержання порошків  $\text{SiO}_2$  у процесі електронно-променевої обробки рисової лушпайки на установці, що містить прискорювач електронів із системою концентрованого випуску пучка електронів в атмосферу, випарну камеру, охолоджувач, електростатичний фільтр і бункер. Проведено процеси одержання порошків  $\text{SiO}_2$  з рисової лушпайки в атмосфері повітря, перегрітої водяної пари та аргону. Показано, що мінімальний зміст вуглецю в порошок  $\text{SiO}_2$  виходить при використанні водяної пари. Спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла свідчать про те, що одержувані порошки  $\text{SiO}_2$  містять нанокристали кремнію різного розміру.

The opportunity of reception of powders  $\text{SiO}_2$  during electron beam processing a rice peel on the installation containing the electronic accelerator with system of concentrated release of a bunch electron in an atmosphere, the chamber, cooler, a electrostatic filter and the bunker is investigated. Processes of reception of powders  $\text{SiO}_2$  of a rice peel in an atmosphere of air are spent, water pair and argon and is shown, that the minimal contents of carbon in powder  $\text{SiO}_2$  turns out at use water pair. Spectra of a photoluminescence and combinational dispersion of light testify that received powders  $\text{SiO}_2$  contain nanocrystal silicon of the various size.

Порошки  $\text{SiO}_2$  высокой степени чистоты используются в фармацевтической, парфюмерной, керамической, электронной областях промышленности и перспективны для производства кремния, применяемого при изготовлении фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения.

Основными методами получения порошков  $\text{SiO}_2$  являются в настоящее время плазмохимическое осаждение и лазерная абляция чистого кремния. В настоящей работе исследуются возможности получения порошков чистого  $\text{SiO}_2$  в процессе электронно-лучевой обработки рисовой шелухи, которая является отходом рисового производства. Суммарный объем этих отходов в мире достигает несколько миллионов тонн, т.к. рисовая шелуха составляет 20% от массы урожая риса.

Отличительной особенностью рисовой лузги является высокое содержание диоксида кремния, который содержится в виде гидратного аморфного кремнезема в форме опала. Содержание  $\text{SiO}_2$  в сухом веществе составляет

около 20 %. Данная величина может изменяться, но незначительно. Она зависит от условий выращивания риса, типа почвы, содержания примеси в воде и др.

В таблице представлены содержания элементов таблицы Менделеева наиболее часто встречающиеся в рисовой шелухе различных стран, производителей риса [1 – 3]. Из анализа таблицы следует, что суммарное содержание примесных элементов в рисовой шелухе составляет около 0,6 %, при этом содержание электроактивных примесей переходных металлов составляет 0,054 %. Столь низкое содержание элементов примеси позволяет рассматривать рисовую шелуху в качестве перспективного сырья для получения высокочистого диоксида кремния, который может быть использован для изготовления полупроводникового кремния и в частности, кремния марки «солнечный», используемого для изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

Таблица

Содержание примесей в рисовой шелухе

Примесь %	Источники получения рисовой шелухи					
	США, Арканзас	Япония	Малайзия	Индия	Россия, Кубань	Украина, Херсонская область
Al	0,002	0,001	0,001	–	0,02	0,0009
B	0,002	0,0001	0,0001	–	–	–
Ca	0,1	0,1	0,1	0,704	0,1	–
Fe	0,002	0,002	0,002	0,946	0,09	0,02
K	0,4	0,8	0,12	1,175	0,3	–
Mg	0,09	0,02	0,03	0,256	0,3	0,0001
Mn	0,05	0,02	0,02	0,119	0,15	0,01
Na	0,002	0,005	0,002	0,51	0,03	0,002
P	0,1	0,02	0,005	–	0,007	0,0008
S	0,005	0,1	0,002	–	–	–
Ti	0,0002	0,00005	0,0001	–	0,002	0,00001
Cu	–	–	–	0,0031	0,0024	0,0005
Zn	–	–	–	0,0179	0,0018	0,00001

**Цель и практические задачи.** Целью работы является разработка методики получения  $\text{SiO}_2$  высокой степени чистоты из рисовой шелухи в процессе ее обработки пучком электронов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– осуществить отбор и предварительную обработку рисовой шелухи;



– определить оптимальные параметры технологического процесса получения порошка  $\text{SiO}_2$  из рисовой шелухи при облучении ее концентрированным пучком электронов;

– исследовать основные характеристики получаемого порошка  $\text{SiO}_2$

Предварительная обработка рисовой шелухи включает:

1. Отмывку рисовой шелухи проточной водой для удаления поверхностных загрязнений.

2. Тщательную отмывку в дистиллированной и деионизованной воде.

3. Сушку в термическом шкафу при  $T = 60 - 70^\circ\text{C}$ .

В таблице представлены данные о свойствах рисовой шелухи, полученной при производстве риса на юге Херсонской области, после применения препарата «ФИТОП ФЛОРА-С». Однородность проб рисовой шелухи была достигнута аграрно-технологическими приемами, разработанными в Институте риса УААН (Херсонская область, Скадовский район, с. Антоновка).

**Описание установки и методики получения порошка  $\text{SiO}_2$ .** На рис. 1 представлена схема установки для получения порошков  $\text{SiO}_2$  электронно-лучевым методом (ЭЛМ) из рисовой шелухи, которая состоит:

- 1 – ускорителя электронов;
- 2 – системы выпуска луча в атмосферу;
- 3 – испарительной камеры с тиглем для размещения рисовой шелухи;
- 4 – охладителя в виде змеевика;
- 5 – бункера;
- 6 – электростатического фильтра.

Скорость испарения регулировалась с помощью изменения мощности электронного пучка, площадь которого на поверхности материала была около  $1\text{ см}^2$ . При скоростях потока в охладителе  $4 - 7\text{ м/с}$  (время пребывания частиц около  $7 - 12\text{ с}$ .) происходит охлаждение испаряемых частиц и коагуляция их в конгломераты. Применение электростатического фильтра дает возможность сепарации конгломератов с размерами  $1 - 5\text{ мкм}$ , что и обеспечивает улавливание их циклоном. В квазинепрерывном режиме производительность составила  $1,6\text{ г/мин}$  при мощности в пучке  $1,20\text{ кВт}$ . Загрузка реактора исходным материалом была периодическая, по  $0,5\text{ кг}$ . При мощности, потребляемой от сети,  $5\text{ кВт}$ , затраты на испарение рисовой шелухи составили  $3,5\text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ , КПД от мощности пучка –  $45\%$ . Расчетная производительность, при номинальной мощности ускорителя  $100\text{ кВт}$ , должна достичь  $60\text{ кг/час}$ .

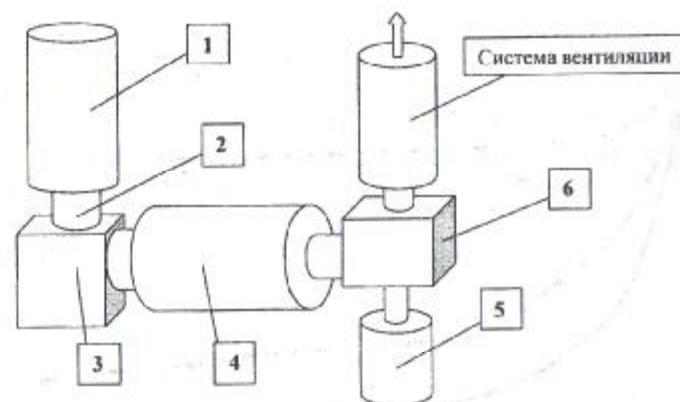


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

**Результаты и их обсуждение.** Проведены эксперименты по изучению влияния скорости потока газа-носителя (воздуха, водяного пара, аргона), используемого для разбавления паров испаряемых материалов и мощности пучка электронов на удельную поверхность получаемого порошка  $\text{SiO}_2$ . Удельная поверхность порошка (измеренная по методу БЭТ), в экспериментах при скоростях продувки газа-носителя  $10 - 40\text{ л/с}$  составила от  $18$  до  $35\text{ м}^2/\text{г}$ , а при потоке воздуха  $250\text{ л/с}$  составляло  $120\text{ м}^2/\text{г}$ .

Как следует из рис. 2, содержание углерода в получаемом порошке  $\text{SiO}_2$  зависит от природы, времени подачи и скорости протекания газа-носителя ( $w$ ), а также от коэффициента избытка газа-носителя ( $\alpha$ ).

Подача перегретого водяного пара при постоянных ( $\alpha$ ) и скорости подачи ( $w$ ) – улучшает перемешивание частиц в слое, резко снижает остаточное содержание углерода в исследуемых образцах.

Оптимизация температуры процесса и коэффициента избытка газа-носителя позволило получить белую однородную золу с содержанием углерода меньше  $0,0004\%$ , насыпным весом –  $0,05\text{ г/см}^3$ , удельной поверхностью ( $0,2 - 0,4$ )  $\text{м}^2/\text{г}$ , удельным объемом пор – ( $0,43 - 0,61$ )  $\text{см}^3/\text{г}$ , РН в  $5\%$  водной суспензии –  $6,9 - 7,1$ .

Порошки  $\text{SiO}_2$  сформированные таким способом, были исследованы методами фотолюминесценции (ФЛ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрах ФЛ при комнатной температуре наблюдалась широкая полоса излучения, покрывающая диапазон длин волн от красного до голубого свечения (рис. 3).



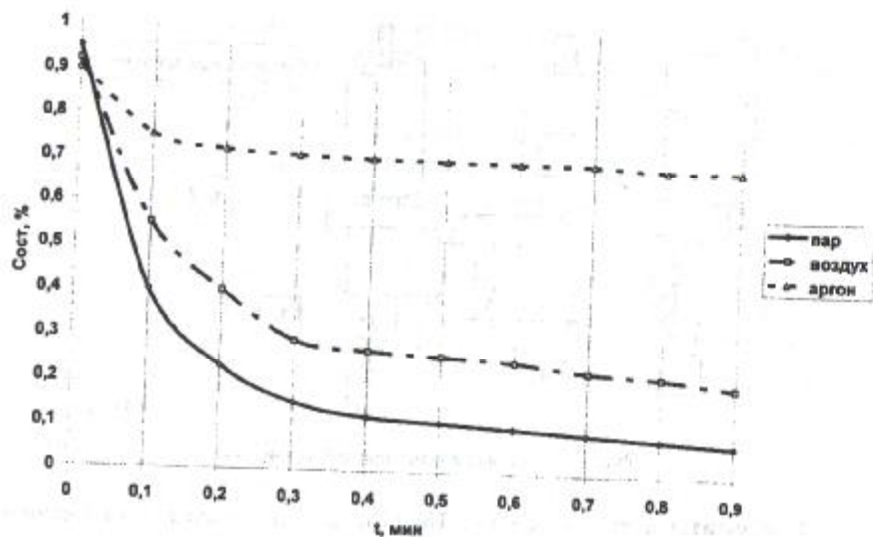


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания углерода при  $\alpha = 1,1$ ;  $w = 0,11$  м/сек.

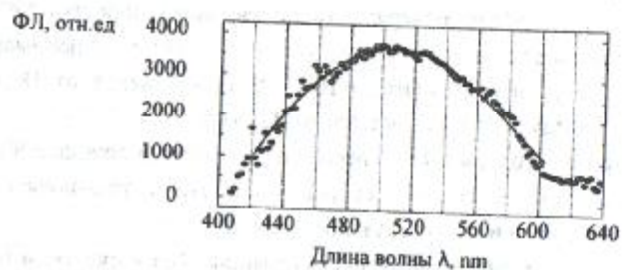


Рис. 3. Спектр фотолуминесценции порошка  $\text{SiO}_2$ . ФЛ возбуждалась импульсным азотным лазером с длиной волны  $\lambda = 337$  нм. Температура  $T = 300$  К.

Объяснить получение такого спектра ФЛ от порошка  $\text{SiO}_2$  не представляется возможным, т.к. в этом диапазоне длин волн  $\text{SiO}_2$  является прозрачным материалом. Подобный спектр наблюдается в пористом кремнии или нанокристаллическом порошке кремния и характеризует разброс нанокристаллов кремния по размерам: мелкие нанокристаллы дают голубое свечение, а большего размера излучают в красной области спектра [4]. Можно предположить, что в процессе испарения материала рисовой шелухи образуются нанокристаллы кремния, поверхность которых покрывается слоем естествен-

ного окисла в связи с наличием кислорода в газе-носителе. Полностью окисленные нанокристаллы не люминесцируют в данной области спектра. О наличии нанокристаллов кремния в порошке  $\text{SiO}_2$  свидетельствуют спектры КРС, на которых сигнал от нанокристаллов кремния сдвинут по энергии от сигнала объемного монокристаллического кремния (рис. 4).

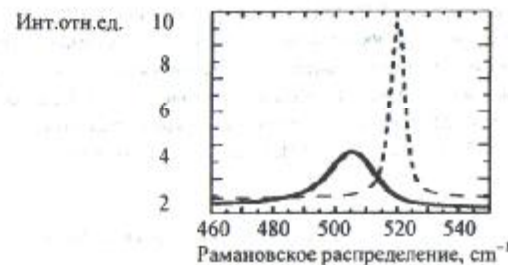


Рис. 4. Спектры КРС, сплошная линия – порошок  $\text{SiO}_2$ , пунктирная линия – объемный кремний.

**Выводы.** Технологический процесс получения порошков диоксида кремния является непрерывным, экологически чистым, безотходным. В данной работе использовался оригинальный радиационный метод формирования порошков диоксида кремния с использованием испарения рисовой шелухи под воздействием мощного электронного пучка в атмосфере инертного газа (аргона) а также в атмосфере перегретого пара ( $T = 100 - 110$  °С) либо в потоке воздуха.

Преимущества выбранного метода формирования порошков, в сравнении с существующими заключаются в следующем.

Во-первых, это потенциально высокая производительность метода:

Так, эффективность методов использующих пиролиз – экологически вредны, применение мельниц приводит к внесению в порошок примесей, использование лазерной абляции, определяется средней мощностью лазера, но даже для современных, уникальных лазеров средняя мощность ограничена единицами киловатт. Мощность пучка электронов в ускорителях может достигать 100 киловатт.

Во-вторых, можно контролируемо управлять размерами нанокристаллов кремния, проводя их контролируемое окисление.

В-третьих, существует принципиальная возможность сепарации нанокристаллов по размерам, что очень важно для их потенциального применения.

Одним из таких применений (помимо производства оптоэлектронных приборов), в случае предварительного выщелачивания нанопорошок  $\text{SiO}_2$  – идеальное сырье для гелиоэнергетики.

**Список литературы:** 1. Кративко Г.И. Получение и перспективы промышленного производства объемного солнечного кремния / Г.И.Кративко, Б.П.Масенко, В.В.Цыбуленко // Вестник ХГТУ. – 2000. – № 3(9) – С. 85 – 90. 2. Кративко Г.И. Получение  $\text{SiO}_2$  высокой степени чистоты из рисовой шелухи / [Г.И.Кративко, М.В.Повстяной, Б.П.Масенко и др.] // Вестник ХГТУ. – 2004. – №2(20) – С. 153 – 159. 3. Исследование физико-химических основ и оптимизация химико-технологических процессов извлечения кремния из содержащих кремний сырьевых источников региона: Отчет о НИР (заключительный) 1.86.0092078. / КубГУ. Руководитель З.А. Темердашее. – Краснодар. – 1988 – 144 с. 4. Ефремов М.Д. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния / [М.Д. Ефремов, С.А. Аржанникова, В.А. Володин и др.] // Вестник НГУ Серия: Физика – 2007. – Т. 2 – Вып. 2. – С.51 – 60.

Поступила в редакцию 01.05.09

УДК 621.762

**И.П. ФЕСЕНКО**, докт. техн. наук, **И.А. БОРИМСКИЙ**,  
**Т.И. СМЕРНОВА**, канд. техн. наук,  
**Д.А. СТРАТИЙЧУК**, канд. техн. наук, **В.И. ЧАСНЫК**,  
**Т.Б. СЕРБЕНЮК**, ИСМ НАН Украины, г. Киев

### ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО РАЗМОЛА КАРБИДА КРЕМНИЯ

В представленной работе рассмотрены процессы высокоинтенсивного размол порошка карбида кремния. Используя гранулометрические исследования и электронную микроскопию, показано, что исходный микронный порошок карбида кремния измельчается до субмикронных фракций в результате трещинообразования и раскола частиц на несколько частей, что приводит к двухфазному составу полученного порошка.

In this work the high intensity grinding processes of silicon carbide have been investigated. Granulometric and electron microscopy analysis showed that the initial powder of silicon carbide is ground up to sub micron fractions as a result of cracking and splitting of particles into several parts, this, in its turn, leads to bi-phase composition of the obtained powder.

**Введение.** При изготовлении композиционных материалов из тугоплавких соединений большое значение имеет получение высокоактивированных

исходных порошков определённого размера.

Для получения субмикронных фракций порошок карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) в состоянии поставки нуждается в предварительном размол.

Карбид кремния кристаллизуется в двух основных модификациях: кубической со структурой сфалерита ( $\beta\text{-SiC}$ ) до температуры 2093 °С и гексагональной плотноупакованной ( $\alpha\text{-SiC}$ ).

Модификация  $\alpha\text{-SiC}$  образует большое количество гексагональных и ромбоэдрических политипов [1, 2]. Карбид кремния является веществом с сильными ковалентными связями, характеризуется высокой твердостью (30 – 32 ГПа) [3] и довольно низкой пластичностью [4].

**Методика.** Измельчение порошка карбида кремния проводилось в высокоэнергетической планетарной мельнице МПФ-1 (ЗАО ЦПМХ «Гефест», Санкт-Петербург, РФ). В планетарной мельнице центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, достигает значений 700 м/с<sup>2</sup>, а энергонасыщенность – не менее 100 Вт/г.

Барабаны и мелющие тела (шары) изготовлены из высококачественных никелевых и титановых сплавов.

Объем барабанов планетарной мельницы составляет 800 см<sup>3</sup>. Размол осуществляли в атмосфере воздуха без использования жидких сред. Соотношение (по массе) порошок обрабатываемого материала : мелющее тело было выбрано равным 1 : 5.

Гранулометрические исследования исходных порошков  $\text{SiC}$  проводили с помощью установки *LMS-30* (*SEISHIN ENTERPRISE*, Япония).

Установка *LMS-30* позволяет определять распределение частиц с размерами от 0,1 до 1000 мкм по размерам на основе дифракции и рассеяния излучения лазера.

Для калибровки установки применяли эталонную пластину *PPGP* (*Particle Pattern Glass Plate*), благодаря чему определяемые размеры частиц были близкими к их абсолютным значениям.

Для диспергирования проб порошка использовали ультразвуковой осциллятор. В качестве измерительной дисперсионной среды использовали дистиллированную воду.

**Результаты исследования.** Электронномикроскопические исследования на микроскопе *TESLA BS340* показали, что исходный порошок  $\text{SiC}$  состоит из неравносных частиц осколочной формы с плоскими поверхностями огранки (рис. 1)