

А.А. БЕЛАЯ, аспирант, *П.И. СОРОКА*, докт. техн. наук,
О.А. ТЕРТЫШНЫЙ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»,
г. Днепропетровск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Наведені результати досліджень способу підготовки рисового лушпиння в якості сировини для отримання особливо чистого карбиду кремнію. Вивчені процеси екстрагування органічних складових вихідного матеріалу кислотними розчинниками. Виконаний термодинамічний аналіз процесу термічного піролізу рисового лушпиння. Визначені умови отримання максимальної кількості цільового продукту.

Result of researches the way preparations of rice peel are submitted as raw material for reception purest silicon carbide. Processes of dissolve the organic components of an initial material are investigated by acid solvents. The thermodynamic analysis of thermal pyrolysis process of a rice peel is executed. Conditions of reception maximum quantities of a target product are determined.

Карбид кремния (SiC) благодаря своим уникальным свойствам (высокой твердости, тугоплавкости), широко используется в электротехнической, полупроводниковой, радиотехнической, инструментальной и др. областях промышленности. Существующие промышленные методы производства SiC, на основе минерального сырья, являются очень энергоемкими и дорогостоящими, а получаемый продукт не всегда обладает нужными качествами [1]. Нетрадиционные методы получения карбида кремния из газовой фазы, выращиванием кристаллов из расплавов, вакуумной пересублимацией позволяют получить SiC повышенной чистоты, но характеризуются высокой технической сложностью, дороговизной и лимитируются отсутствием сырья, отвечающего требованиям этих производств [2]. Решением данной проблемы может послужить использование в качестве сырья отходов рисового производства – рисовой шелухи [3, 4].

Рис основная еда в Индии, Японии, Китае, Вьетнаме и существенное его количество также выращивается в странах Америки и Европы. Сегодняшнее мировое производство риса составляет более 400 миллионов тонн в год и возможное его увеличение в будущем, что связано с ростом населения.

Поскольку, шелуха составляет около 20 % массы риса, речь идет о по-

стоянно возобновляемом источнике ценного технического сырья.

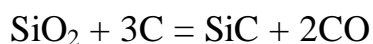
Рисовая шелуха (РШ) состоит в основном из целлюлозы, лигнина и минеральной части. Минеральная часть содержит 92 – 97 % диоксида кремния. Наличие в составе РШ диоксида кремния и углерода позволило предположить, что при определенном их соотношении могут быть найдены оптимальные условия для образования карбида кремния.

На основании вышеизложенного, возникает необходимость разработки процесса, позволяющего получить карбид кремния определенной структуры и со специфическими свойствами, что и явилось целью проводимых исследований.

В этой связи выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, включающих термодинамический анализ, изучение кинетики, определение технологических параметров и установление пространственно-временных характеристик, необходимых для аппаратурного оформления процесса.

Исследовалась рисовая шелуха следующего химического состава, масс. %: SiO_2 – 22,24; С – 35,77; О – 36,59; Н – 5,05; N – 0,32.

Исходя из классической реакции карбидизации:



можно сделать вывод, что для полноты превращения исходных компонентов в карбид кремния, необходимо соблюдать мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{C} = 0,33$. Согласно химическому составу сырья, в нем содержится избыточные углерод и кислород.

Изучалась возможность обеспечения необходимого состава путем экстракции части органической составляющей рисовой шелухи. Поскольку синтез карбида кремния происходит при высоких температурах 1700 – 1800 °С, а лигнин является более термостойким компонентом, было принято решение, что целесообразней экстрагировать из рисовой шелухи целлюлозу.

Установлено, что целлюлоза хорошо экстрагируется водными растворами минеральных кислот. В качестве базовой, использовали серную кислоту.

Эксперименты показали, что степень экстракции целлюлозы из РШ (α) возрастает во времени и с увеличением концентрации серной кислоты (рис. 1).

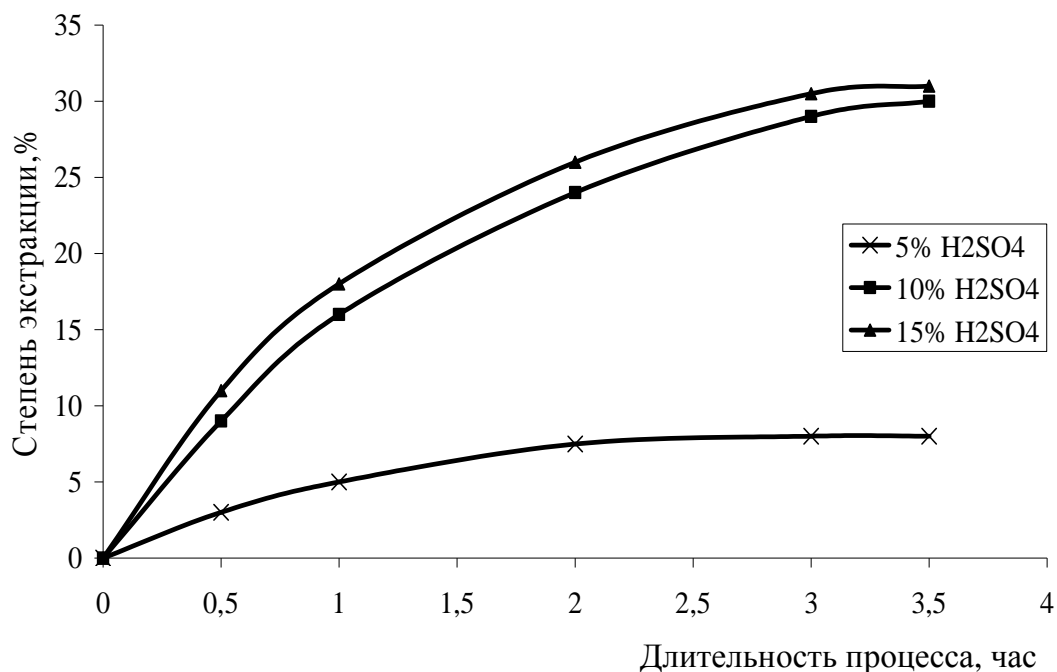


Рис. 1. Зависимость степени экстракции целлюлозы из РШ от длительности процесса

Максимальная степень экстракции целлюлозы ($\alpha = 30\%$) достигается при использовании 10 %-го водного раствора серной кислоты после трех часов экстрагирования.

Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты практически не влияет на степень экстракции, но приводит к изменению цвета нерастворимого остатка от светло-коричневого до темно-коричневого. Это связано с процессами конденсации лигнина и кристаллизации остатка целлюлозы [5]. Поэтому в качестве рабочего раствора выбран 10 % раствор серной кислоты.

С целью повышения степени экстракции, в рабочий раствор добавляли соляную кислоту. Для получения пористой углеродной структуры в качестве добавки использовали уксусную кислоту. Исследования показали (рис. 2), что добавка к рабочему раствору уксусной кислоты, по сравнению с добавкой соляной кислоты, сокращает время достижения максимальной степени экстракции практически в два раза и стабилизирует состав остатка.

В результате исследований определен состав экстрагента (рабочий раствор + 15 % HAc), который позволил получить необходимое соотношение SiO_2/C в течение 1,5 часов (рис. 3).

При химической обработке, одновременно с удалением части органической составляющей рисовой шелухи, в раствор перешли загрязняющие конечный продукт оксиды Mg; Ca; Fe; Al и др. металлов.

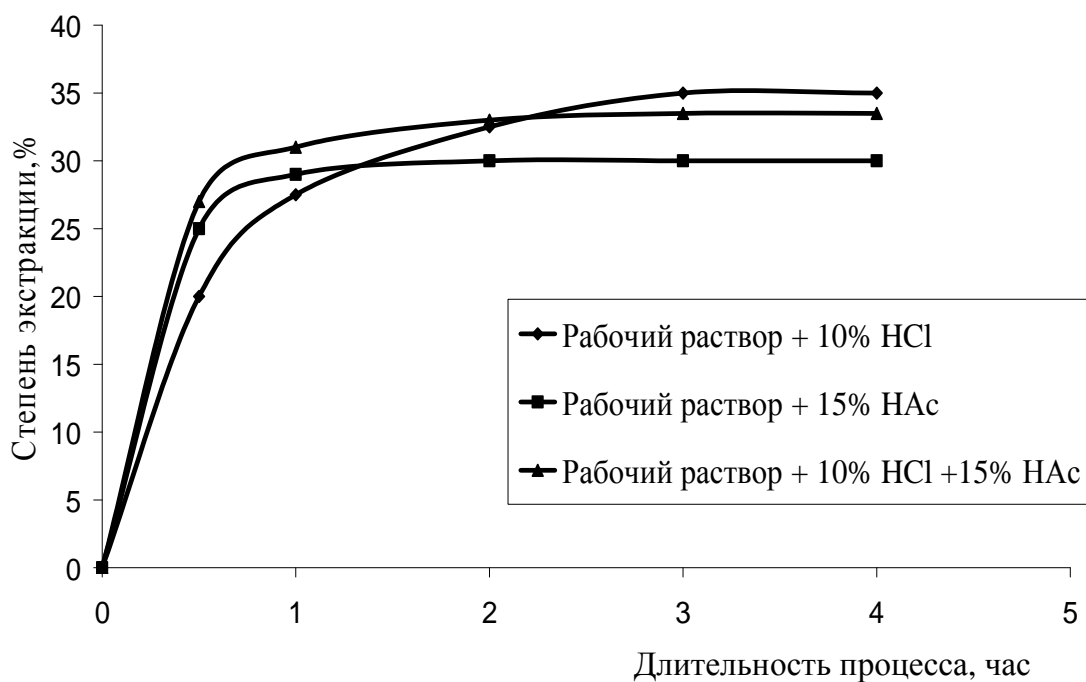


Рис. 2. Зависимость степени экстракции целлюлозы из РШ от длительности процесса

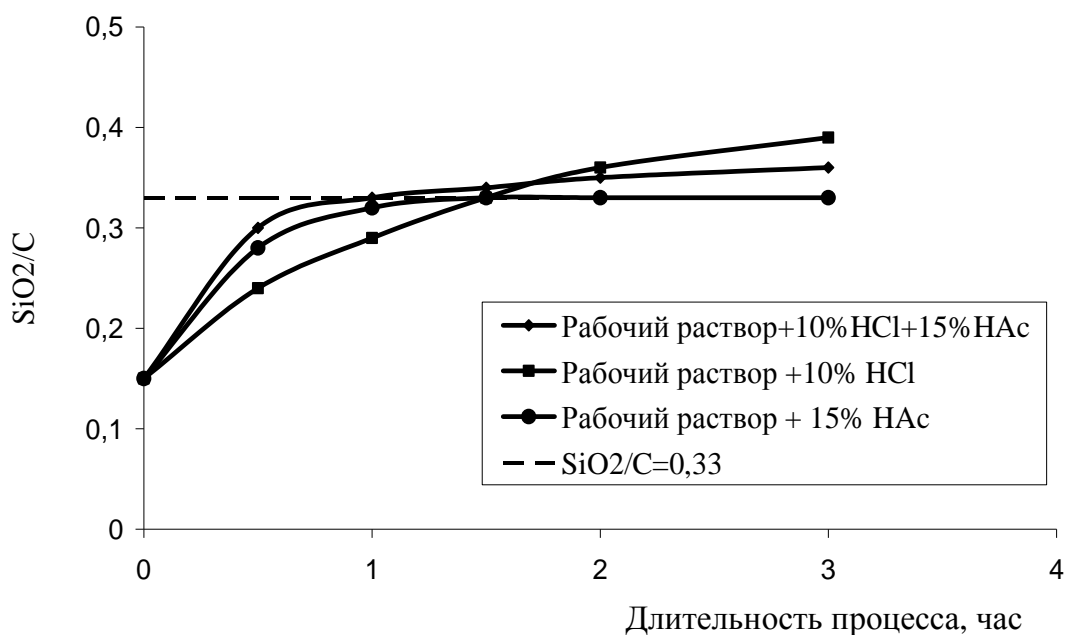


Рис. 3. Зависимость мольного соотношения SiO_2/C от длительности процесса экстракции целлюлозы из РШ

При проведении эксперимента было установлено, что с неизмельченной рисовой шелухи практически невозможно удалить основные углеродсодержащие компоненты. Это связано с тем, что поверхность РШ покрыта нерас-

творимой пленкой соединений кремния. Измельчение рисовой шелухи позволяет разрушить эту пленку и усреднить все компоненты [6].

Термодинамические расчеты и последующий анализ полученных результатов позволили определить условия образования в равновесном состоянии максимального количества целевого продукта при минимальных энергозатратах, т.е. определить границы значений основных технологических параметров.

Термодинамические исследования выполнялись с использованием стандартного программного комплекса АСТРА 4.0 [7]. Исследования проводили в температурном интервале 300 – 3000 К при давлении 0,1 МПа. При расчетах конденсированные вещества рассматривали в виде отдельных фаз. Газовую фазу рассматривали как смесь идеальных газов. В конденсированном состоянии учитывали: С, SiO₂, SiC, Si. В газовой фазе: Ar; H; H₂; H₂O; OH; H₂O₂; HCN; HNO; HNO₂; O; O₂; C; CO; CO₂; CH₄; C₂H; C₂H₂; C₃H; C₄H₂; CHO; CHO₂; CH₂O; CN; N; N₂; N₂C; NO; N₂O; NO₂; NH; NH₂; NH₃; NCO; SiO₂; SiH; SiH₂; SiC₂, Si₂C, Si₂, Si; SiH₃; SiS. Концентрации веществ выражали в молях на килограмм исследуемой смеси.

На рис. 4 представлена зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной рисовой шелухи с соотношением С / SiO₂ = 3 : 1 в среде аргона от температуры.

Из рис. 4 видно, что конденсированная фаза в интервале температур 300 – 3000 К содержит С (300 – 1750 К), SiO₂ (300 – 2800 К), Si (2100 – 2700 К), и SiC (1700 – 2200 К). В газовой фазе присутствуют H₂O, CO, CO₂, CH₄, H, H₂, SiS, Si, SiH, SiO₂, Si₂ и др.

Таким образом, можно сделать вывод, что избыточный кислород, находящийся в РШ приводит к выжиганию углерода и наличию избытка SiO₂ в конденсированной фазе до 2800 К.

Термодинамика рассматривает замкнутую систему. Чтобы приблизить термодинамические расчеты к реальным условиям и создать проточную систему, было принято решение выполнять расчеты с возобновляемой газовой фазой. В связи с этим термообработка исходной шихты осуществлялась при разных добавках воздуха. При этом на каждом шаге термодинамических расчетов из системы удалялась газовая фаза, а за исходный состав брался состав конденсированной фазы предыдущего расчета. Температуру, при которой выполняется необходимое соотношение С / SiO₂ называли температурой предварительного обжига T_{об}.

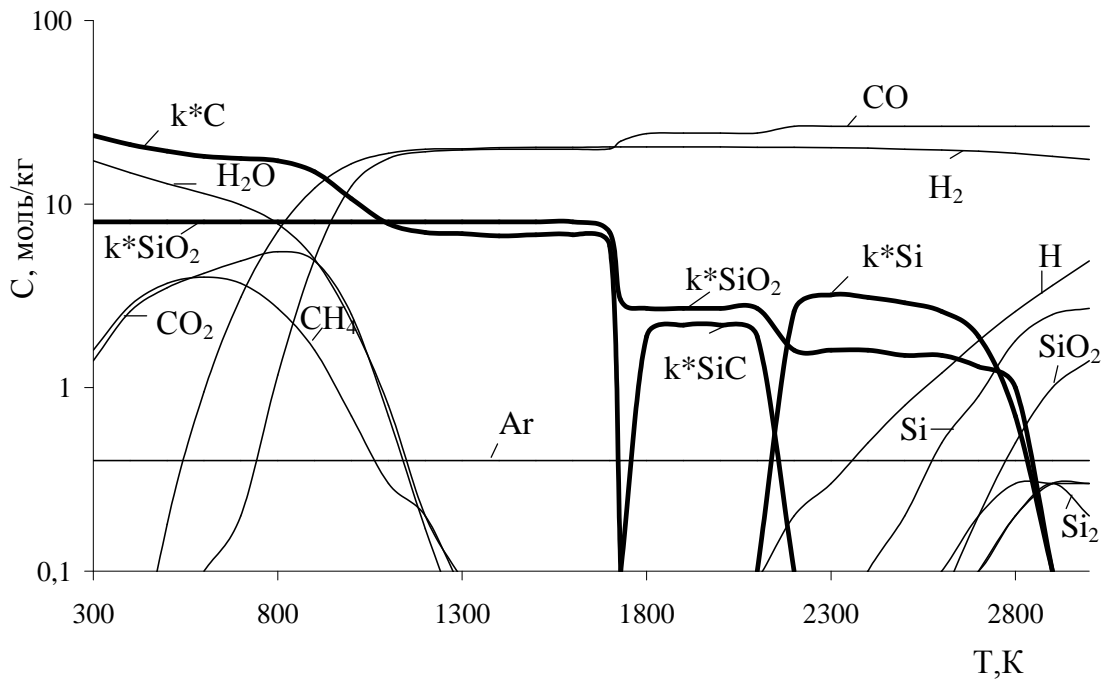


Рис. 4. Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной РШ от температуры в среде аргона

На рис. 5 приведена зависимость соотношения C / SiO_2 от температуры при разных добавках воздуха. Из рис. 5 видно, что при добавлении в систему от 0 до 50 мас. % воздуха наблюдается снижение температуры предварительного обжига в пределах 500 – 300 К.

Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной и обожженной РШ с соотношением $C / SiO_2 = 3 : 1$ в среде продуктов пиролиза до 500 К от температуры представлена на рис. 6. Температурный интервал получения максимума целевого продукта составляет ~1800 – 2100 К.

Таким образом, разрабатываемый процесс получения особо чистого карбида кремния (чистота 99 – 99,99 %) из рисовой шелухи включает следующие стадии:

- 1) промывка РШ водой;
- 2) сушка РШ;
- 3) измельчение РШ;
- 4) химическая обработка РШ с целью удаления части углерода и примесей, загрязняющих целевой продукт;
- 5) сушка;

- б) термическая обработка шихты в возобновляемой газовой среде с целью достижения необходимого соотношения $C / SiO_2 = 3 : 1$;
- 7) термический пиролиз остатка в среде аргона.

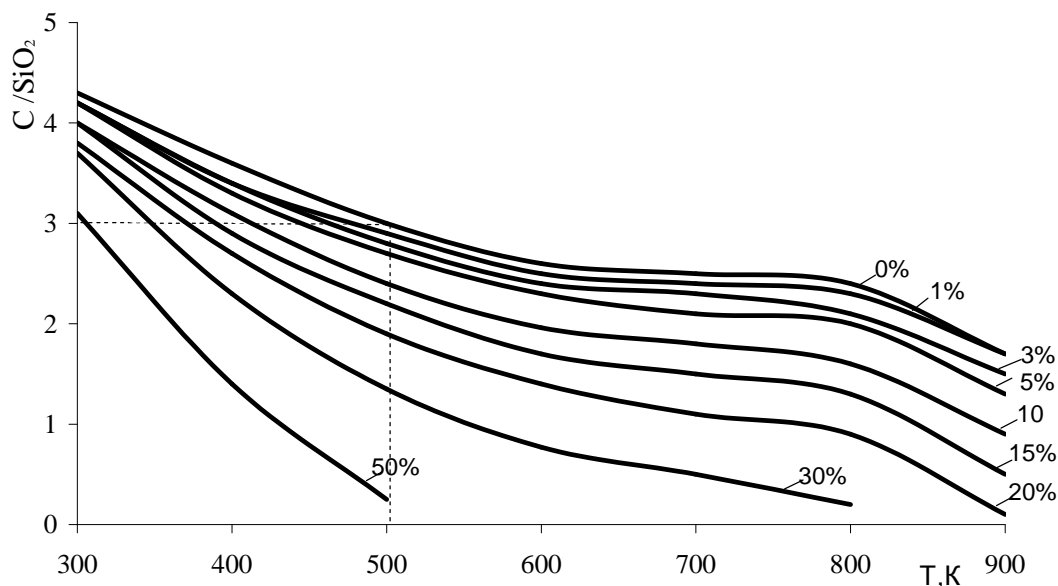


Рис. 5. Зависимость соотношения C / SiO_2 от температуры предварительного обжига при разных добавках воздуха

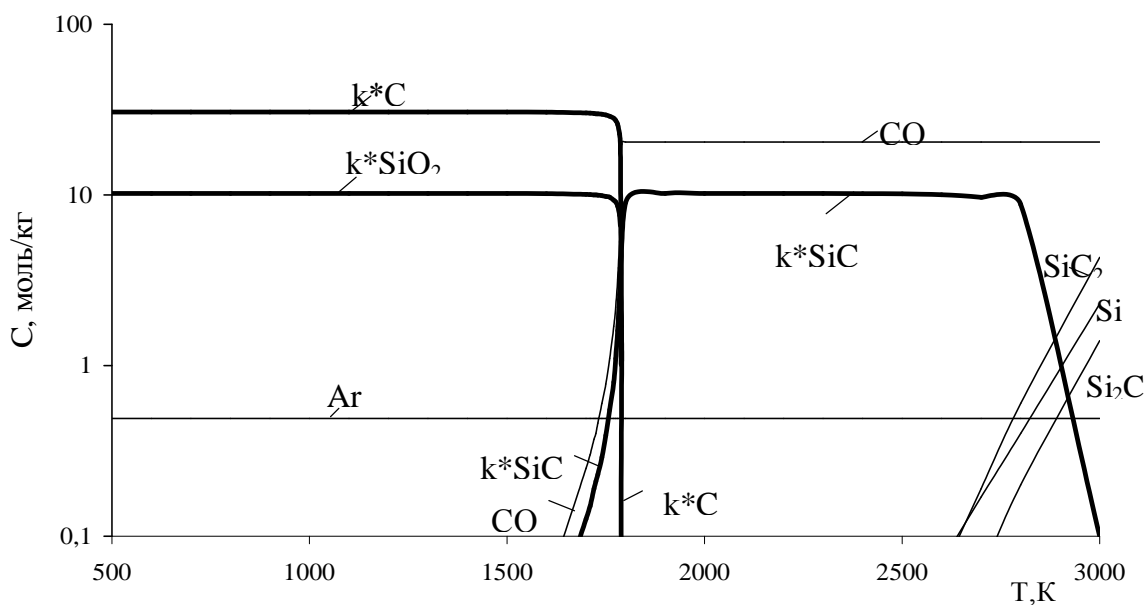


Рис. 6. Зависимость концентрации компонентов процесса термического пиролиза предварительно химически обработанной

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлена возможность получения из рисовой шелухи такого ценного продукта, как карбид кремния.

Список литературы: **1.** Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с. **2.** Таиров Ю.М. Карбид кремния (строение, свойства и область применения) / Ю.М. Таиров. – К.: Наук. думка, 1966. – 188 с. **3.** Пат. 78894 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбіду кремнію / О.В. Попов, П.Г. Сорока.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200506587; заявл. 04.07.05; опубл. 25.04.07, Бюл. № 5. **4.** Пат. 88108 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбіду кремнію / П.Г. Сорока, А.О. Біла та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200802934; заявл. 06.03.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. **5.** Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с. **6.** Пат. 80599 Україна, МПК В 02 С 13/14. Відцентровий млин ударної дії / П.Г. Сорока, С.О. Опарін, О.В. Кравець; заявник та патентовласник ТОВ «ТЕХМЕТ». – № а 200508017; заявл. 12.08.2005; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16. **7.** Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, В.Т. Трусов и др.]. – М.: Наука, 1982. – 261 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10