

УДК 661.665.1:633.584.6.

А.А. БЕЛАЯ, Т.В. ГРИДНЕВА, П.И. СОРОКА, П.В. РЯБИК, Е.С. СМИРНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ РИСОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследованы физико-химические свойства порошка карбида кремния, полученного термическим способом из химически обработанной рисовой шелухи. Установлено, что из химически обработанной рисовой шелухи можно получить карбид кремния, не содержащий примесей металлов, диоксида кремния и углерода.

Материалы и изделия, полученные на основе карбида кремния, обладают рядом уникальных свойств. Они имеют высокую механическую прочность и термическую стойкость, низкий коэффициент температурного расширения, устойчивы к воздействию абразивов, кислорода и агрессивных сред, что обуславливает их широкое применение в различных отраслях промышленности. Карбид кремния применяют как основу огнеупорных, электротехнических, полупроводниковых, абразивных, коррозионностойких и других материалов.

Современные методы получения карбида кремния в основном базируются на методе Ачесона [1–3] с использованием твердофазных химических реакций при высоких температурах. Карбид кремния получают в электрических печах сопротивления из очищенного кварцевого песка и нефтяного кокса. Для приготовления тонкодисперсных порошков продукты синтеза подвергают дополнительному длительному измельчению. С этого следует, что электротермический процесс требует значительных затрат энергии и времени, что существенно влияет на стоимость конечного продукта. При этом исключается возможность получения материала повышенной чистоты. Снижение затрат можно достичь путем совершенствования технологического процесса, подбором сырьевого материала. Решением данной проблемы может послужить использование в качестве сырья отходов рисового производства — рисовой шелухи [4–6].

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 500 миллионов тонн в год, и возможное его увеличение в будущем, что связано с ростом населения. Поскольку, шелуха составляет около 20% массы необработанного риса, речь идет

о постоянно возобновляемом источнике ценного технического сырья.

Рисовая шелуха (РШ) состоит в основном из целлюлозы, лигнина и минеральной части. Минеральная часть содержит 93–97% соединений кремния.

Нами разрабатывается технология получения карбида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи [4].

Необходимым условием для получения карбида кремния повышенной чистоты является предварительная химическая обработка рисовой шелухи с целью удаления нежелательных примесей оксидов металлов, загрязняющих конечный продукт. Химическая обработка рисовой шелухи возможна только после разрушения поверхностного защитного слоя шелухи путем ее измельчения.

Кроме того, термомеханическая деструкция (измельчение) необходима и для повышения однородности сырьевого материала. Измельчение проводилось на мельнице ударно-отражательного действия [7].

Измельченную рисовую шелуху обрабатывали раствором 10%-й серной кислоты с добавкой 10 мас. % соляной кислоты при температуре кипения. Химическую обработку проводили на протяжении 30 мин. При этом наряду с удалением оксидов металлов из рисовой шелухи частично экстрагируется целлюлоза [8].

Исследование образца РШ, после химической обработки, проводилось методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра «SpecordM-80» в области оптического диапазона $\nu=800-3500 \text{ см}^{-1}$. Идентификация полос поглощения ИК-спектров образца проводилась на основании литературных данных [9].

ИК-спектры образца химически обработанной РШ представлены на рис. 1.

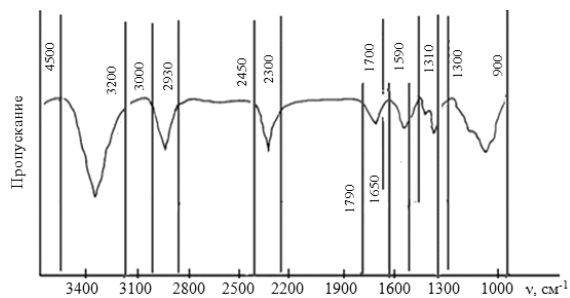


Рис. 1. ИК-спектры образца химически обработанной РШ

Идентификацией полос поглощения подтверждено наличие в образце следующих химических связей O–H, Ca≡C, C=O, C–O–, C–C, Si–O, Si–O–Si; Si–O–C и C–H–связей.

На рис. 1 наблюдаются полосы поглощения невысокой интенсивности при $\nu=1790-1610 \text{ см}^{-1}$ и при $\nu=1450-1350 \text{ см}^{-1}$, которые можно идентифицировать для C=O и C–O–связей, соответственно. Интенсивность полосы поглощения для кислородных связей кремния составляет $\nu=1300-850 \text{ см}^{-1}$ и других связей составляет O–H ($\nu=3450-3100 \text{ см}^{-1}$); C–H ($\nu=3000-2930 \text{ см}^{-1}$); Ca≡C ($\nu=2450-2300 \text{ см}^{-1}$); C–C ($\nu=1660-1590 \text{ см}^{-1}$).

При этом эффективно образуются кислородные соединения Si в результате разрыва Si–C–связей.

Полученный после химической обработки промежуточный сырьевой материал обжигали в воздушной среде при температуре 500–600°C до достижения необходимого соотношения углерода к диоксиду кремния. Завершающую стадию – синтез карбида кремния, в ходе термического обжига полученного остатка, проводили в интервале температур 1400–1500°C в среде аргона.

Полученный таким образом порошок карбида кремния подвергался рентгенофазовому анализу, для определения его фазового состава. Результаты анализа представлены на рис. 2.

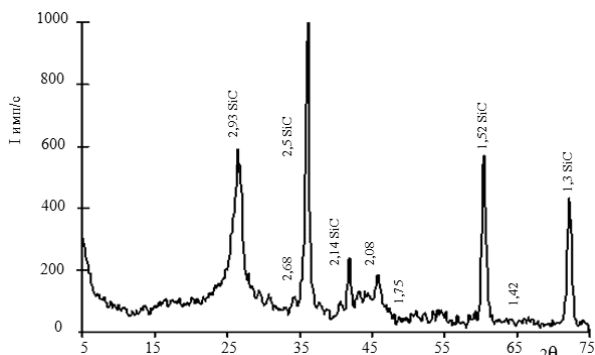


Рис. 2. Рентгенофазовая дифрактограмма образца карбида кремния

Рентгенофазовые исследования показали, что

полученный карбид кремния имеет кристаллическую структуру, не содержит остаточного углерода и диоксида кремния.

В результате проведения химического анализа было определено содержание примесей оксидов металлов, находящихся в полученном порошке карбида кремния. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание примесей оксидов металлов в порошке карбида кремния

Материал	Массовая доля, %				
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Карбид кремния	–	–	–	–	<0,001

Согласно данным табл. 1, химическая обработка рисовой шелухи перед термической стадией позволяет практически полностью удалить оксиды металлов. Остаются лишь незначительные следы Fe₂O₃.

В ходе исследований были определены некоторые физико-химические свойства полученного порошка карбида кремния. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства порошка карбида кремния

Свойства	Карбид кремния
Насыпная плотность, кг/м ³	215–225
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	34–39
pH водной вытяжки	6,0–6,2
Содержание карбида кремния, %	99,9

Выводы

Изучены физико-химические свойства порошка карбида кремния, полученного из предварительно химически обработанной рисовой шелухи.

Установлено, что предварительная химическая обработка рисовой шелухи дает возможность получить карбид кремния, не содержащий примесей металлов и углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 216 с.
- Keiji, I., Tohikazu A., Safoshi T. Fabrication and characterization of Sic formed by carbothermal reduction // 1 Congr Intern.: Abstract 1 Congr Intern. Ceram Science and Technol. – Columbus Ohio USA, 1989. – P.161.
- Пат. 48391150 США, МПК С01 В31/36. Production of silicon carbide / Coyele R.T., No Phillman N (США); Union oi–! Co. of California. – № 50157; Заявл. 15.05.87; Оpubл. 13.06.89, Бюл. № 8. – 5 с.
- Пат. 88108 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбиду кремнію / Сорока П.Г., Біла А.О. та ін. (Україна); – № а 200802934; Заявл.06.03.2008; Оpubл. 10.09.2009, Бюл. № 17. – 4 с.

5. *Получение соединений кремния из отходов рисового производства* / П.И. Сорока, О.А. Тertyшный, Е.С. Смирнова, Т.В. Гриднева // Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. — 2006. — Т.2. — № 28. — С.4–10.

6. *Власов А.С. Получение карбида кремния из продуктов переработки рисовой шелухи* // Огнеупоры. — 1991. — № 10. — С.15-17.

7. *Пат.80599 Україна, МПК В 02 С 13/14. Відцентровий млин ударної дії* / Сорока П.Г., Опарін С.О., Кравець О.В. (Україна). — № а 200508017; Заявл.12.08.2005; Опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16. — 4 с.

8. *Физико-химические основы процесса подготовки рисовой шелухи для получения карбида кремния* / А.А. Белая, П.И. Сорока, Е.С. Смирнова. О.А. Тertyшный // Наукові праці Одеської нац. академії харчов. технологій. — 2008. — № 32. — С.21-26.

9. *Казицына Л.А., Куллетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.* — М.: Химия. — 1971. — 363 с.

Поступила в редакцию 3.07.2012