

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ЭЛЕКТРОТЕРМИИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

О.А. Полях, к.т.н., доцент

А.Е. Аникин, старший преподаватель

Н.Ф. Якушевич, д.т.н., профессор

Г.В. Галевский, д.т.н., профессор

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»
г. Новокузнецк

Новым направлением в технологии карбида кремния, позволяющим достичь нужных характеристик продукта и отвечающим требованиям ресурсосбережения, является использование в качестве сырья тонкодисперсных материалов техногенного и природного происхождения, не представляющих ценности и имеющих большие объемы накоплений. Так, например, объектом внимания исследователей и практиков-технологов в течение уже 25 лет является микрокремнезём различного происхождения (техногенный, природный, искусственно синтезированный). Общим свойством является его чрезвычайно высокая дисперсность, составляющая 100-200 нм у микрокремнезёма техногенного происхождения, образующегося при электроплавке кремния и высококремнистых ферросплавов.

Согласно существующим термодинамическим представлениям, процесс карботермического восстановления кремнезёма протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Размерный эффект, возникающий в однокомпонентной системе "газ - дисперсная кристаллическая фаза", заключается в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы. Предполагается возможность повышения скорости взаимодействия за счет увеличения поверхности испарения SiO_2 и применения углеродистого восстановителя с высокой адсорбционной способностью и развитой поверхностью. В качестве такого восстановителя может быть предложена коксовая пыль, образующаяся на коксохимических предприятиях в результате многих технологических операций (сортировка, перегрузка, сухое тушение кокса) и практически не находящая применения вследствие высокодисперсного состояния (сложности транспортировки), высокой зольности и т.д.

Для производства высокодисперсного карбида кремния на основе микрокремнезёма и коксовой пыли разработана технология печного синтеза, результаты реализации которой представлены в таблице, а микрофотографии микропорошка карбида кремния – на рисунке 1.

По результатам исследований предложена схема механизма физико-химических взаимодействий при углеродотермическом восстановлении оксида кремния до карбида, позволяющая интерпретировать роль размерного фактора при синтезе карбида кремния (рисунок 2).

Таблица - Условия получения и основные характеристики карбида кремния

Условия получения и характеристики карбида кремния	Технология печного синтеза
Оборудование	электропечь сопротивления
Сырьевые материалы кремнезёмсодержащие: углеродсодержащие:	микрокремнезём производства кремния и ферросилиция (91,72–95,33 % масс.,) коксовая пыль коксохимического производства (82,69 % масс. С)
Температура процесса, К	1843 – 1943
Продолжительность процесса	40-20 мин.
Фазовый состав	α -SiC, муллит, силикат
Химический состав, % масс.	карбид 89,77-92,02
Сопутствующие примеси, % масс.	- кремний 1,06-1,32 - оксид 1,61-3,06 - углерод следы
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	3000-4000
Средний размер частиц, нм	200-900
Форма частиц	неправильная, осколочная

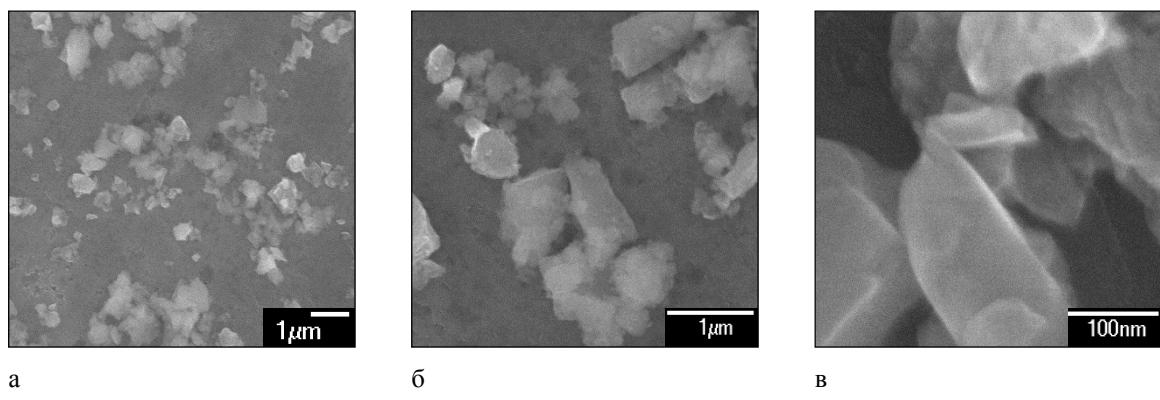


Рисунок 1 – Микрофотографии микропорошка карбида кремния – РЭМ: а – ансамбль частиц; б – отдельные частицы; в – поверхности отдельной частицы

При использовании достаточно мелких и хорошо перемешанных материалов первичным взаимодействием является твердофазное контактное взаимодействие диоксида кремния с углеродом $\text{SiO}_{2(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} \rightarrow \text{SiC}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})}$, в результате

которого уже при температуре ≈ 1500 К образуются газообразные монооксиды кремния и углерода, а при температурах выше 1800 К – карбид кремния и дефицитный по кислороду кремнекислородный расплав. Образование в зоне контакта кремнезёма с углеродом пленок кремнекислородного расплава увеличивает поверхность контакта и интенсифицирует процесс восстановления. Карбид кремния может образовываться и за счет взаимодействия газообразного монооксида кремния с твердым углеродом "2". Это взаимодействие также является ведущим в восстановительном процессе и от степени его развития зависит полнота извлечения кремния в карбид.

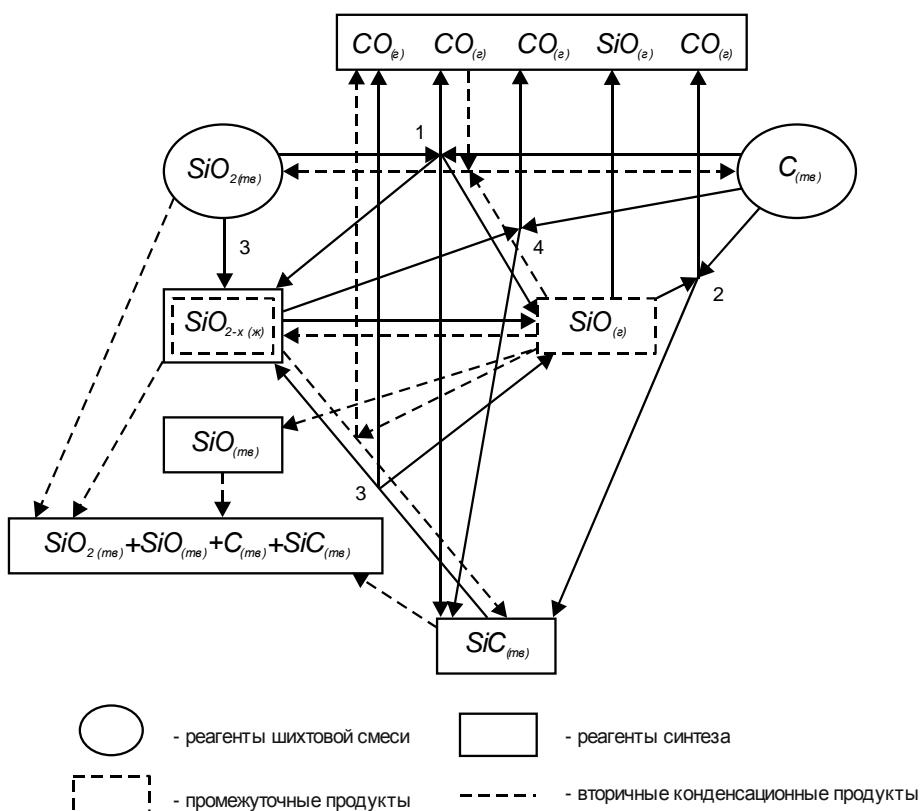


Рисунок 2 – Схема взаимодействий в процессе углеродотермического синтеза карбида кремния

Таким образом, при использовании в качестве сырьевых материалов высокодисперсных отходов коксохимического и ферросплавного (кремниевого) производств, карбид кремния получается в виде микропорошка, температура синтеза может быть снижена на $800\text{-}900^0$ (по сравнению с традиционным печным синтезом), а продолжительность – до 20-40 минут, что позволяет осуществить непрерывный технологический процесс, организовать экологически чистое производство, снизить расход электроэнергии почти в 2 раза, значительно уменьшить себестоимость продукции и, соответственно, расширить возможности ее использования.

Полученный таким способом высокодисперсный карбид кремния может быть использован в металлургии, в производстве огнеупоров и керамики.