

УДК 661.665.1:66.096.5

**СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ  
С КИПЯЩИМ СЛОЕМ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ****В.А. Бородуля, Л.М. Виноградов, А.Ж. Гребеньков, А.А. Михайлов**Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Республика Беларусь  
Email: office@hmti.ac.by**Аннотация**

Рассмотрены физико-химические особенности образования карбида кремния в электротермическом реакторе при взаимодействии кремнезема с псевдоожигаемым углеродным восстановителем. Представлены гранулометрический состав, РФА-спектры и морфология полученных образцов SiC. Предполагается существенная роль в механизме образования карбида кремния промежуточного продукта монооксида кремния. Разработана и апробирована на созданной автоматизированной экспериментальной установке технология синтеза порошков карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема в реакторе электротермического кипящего слоя.

**Ключевые слова:** электротермический реактор, карбид кремния, углерод, синтез

**Введение**

Карбид кремния (SiC) благодаря сочетанию высоких механических, электротехнических и физико-химических характеристик является основным компонентом при реализации современных конструктивно-технических решений в различных областях высокотехнологических производств – керамические и полимерные композитные материалы, и покрытия, авиа- и ракетно-космические технологии, атомная промышленность, электроника и полупроводниковая техника [1-3].

Известно достаточно много методов получения карбида кремния, однако традиционным способом промышленного производства остается длительное карботермическое восстановление кремнезема углеродом, которое проводится в крупнотоннажных электрических печах при температуре свыше 1800 °С (способ G. Acheson). Для получения мелкодисперсного и однородного по составу и чистоте порошка карбида кремния образующийся кусковой продукт подвергается дальнейшей обработке со значительным объемом ручного труда. Производство характеризуется значительным энергопотреблением, низким выходом товарного карбида кремния и повышенными вредными выбросами в окружающую среду [4-6].

Техническое совершенствование отрасли направлено главным образом на снижение издержек производства и на получение высокодисперсных порошков карбида кремния, поскольку используемый в составе конструкци-

онных материалов SiC должен удовлетворять достаточно жестким требованиям по дисперсности, фазовому и химическому составу.

Среди предложений дальнейшего развития технологии синтеза карбида кремния и других тугоплавких соединений (карбиды, нитриды) заслуживает внимание использование реактора электротермического кипящего слоя (ЭТКС) который по сравнению с лучшими зарубежными технологиями и существующими производствами позволяет контролировать морфологию и состав получаемого материала, обеспечить его однородность и чистоту, высокую производительность, снизить затраты энергии, автоматизировать технологический процесс [7-13]. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования на созданной автоматизированной установке синтеза порошков карбида кремния методом карботермического восстановления кремнезема в реакторе ЭТКС.

**Описание эксперимента**

Особенностью реактора ЭТКС является наличие высокорекрационной среды в кипящем слое восстановителя – углеродных частиц, через которые проходит электрический ток. Выделяющаяся при этом энергия обеспечивает протекание эндотермических реакций, а электрические разряды между псевдоожигаемыми частицами создают область микроплазмы и разрушают химические связи в молекулах реагирующих веществ. Происходит высокоэнер-

гетическая активация реагентов, в реакторе достигаются высокие температуры (1200°C и выше). Следует отметить, что внутренний нагрев углеродных частиц при протекании электрического тока принципиально более эффективен для теплообмена, чем их нагрев при обтекании горячим газом. Все это позволяет значительно интенсифицировать протекающие химические реакции [8].

В числе основных отличий осуществления химических превращений в реакторе ЭТКС по сравнению с их проведением в струе газовой плазмы является высокая эффективность резистивного нагрева частиц, чем в случае распространения тепла от плазмы к частице.

Из-за большей массы частицы по сравнению с газом плазмы существует разница в коэффициентах их нагрева и за короткое время пребывания внутри факела газовой плазмы не происходит прогрев все твердой частицы. В последнем случае разница температуры между поверхностью и центром частицы может составлять до 1000 °C.

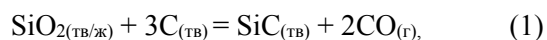
Процесс получения мелкозернистого карбида кремния осуществляется в вертикальном графитовом реакторе с ЭТКС при температурах 1400–1800 °C. Непрерывная загрузка исходных материалов – кремнезёма (кварцевого песка) и углеродного восстановителя производится в верхней части реактора, выгрузка продукта – через выводной канал в его нижней части. Образование карбида кремния происходит путем взаимодействия углерода с промежуточными кремнийсодержащими газообразными компонентами (рис. 1).

Исходным сырьем для получения мелкодисперсного карбида кремния являются измельченные до размера 0.1–0.4 мм кварцевый песок SiO<sub>2</sub> и углеродный восстановитель С в виде нефтяного кокса или малозольного угольного карбонизата рексила.

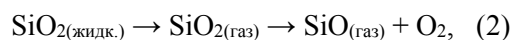
Получаемый в результате карботермического восстановления кремнезема мелкодисперсный карбид кремния представляет собой частицы размером до 0.4 мм различной пористости, которые находятся в мелкодисперсной смеси прокаленного углеродного восстановителя с полным удалением влаги и летучих и, в некоторых случаях, непрореагировавшего кремнезема.

Выделяющийся в процессе образования карбида кремния оксид углерода СО в смеси с азотом направляется по газопроводу на выброс в вентиляционную систему.

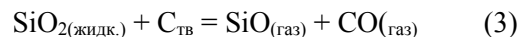
Суммарную эндотермическую реакцию карботермического восстановления SiO<sub>2</sub> можно представить в виде:



однако она не отражает сложного механизма образования карбида кремния, который включает ряд последовательных стадий и параллельных реакций. Основным участником карботермического восстановления SiO<sub>2</sub> считается летучий монооксид кремния SiO, образующийся при испарении и диссоциации кремнезёма:



а также при взаимодействии расплава SiO<sub>2</sub> с углеродом при температуре выше 1750 °C



Монооксид кремния SiO поглощается углеродом с образованием карбида кремния



В соответствии с предложенным химизмом два процесса играют существенную роль в механизме образования карбида кремния:

а) испарение кремнезема и диссоциация с образованием SiO;

б) поглощение паров SiO углеродным восстановителем с образованием карбида кремния.

Синтез карбида кремния происходит на поверхности частиц углеродного восстановителя, к которой проникают пары монооксида кремния путем диффузии через слой образующегося SiC [14,15].

Для повышения выхода карбида кремния желательно, чтобы скорость поглощения паров SiO (б) была выше, чем процесса (а). В противном случае частично SiO будет отгоняться. На скорость поглощения SiO с образованием карбида кремния существенное влияние оказывает близость расположения частиц углеродного восстановителя к частицам кремнезёма, а также величина поверхности их соприкосновения: чем больше последняя, тем полное поглощение и более интенсивнее процесс испарения. Поглощение паров SiO зависит в основном от величины удельной поверхности углеродных частиц, которая в свою очередь

зависит главным образом от микропористости, а также крупности частиц, возрастая с увеличением тонкости помола, и свойств поверхности углеродистого материала. Существенную роль играет количество золы и ее состав, поскольку увеличение зольности ухудшает условия процесса, затрудняя контакт между кремнеземом и углеродом.

Разработанная автоматизированная экспериментальная установка с реактором ЭТКС (рис. 1) содержит следующие составные части:

- реакторный блок;

- система газораспределения и продувки всех узлов установки;
- система вывода и утилизации образующихся газообразных продуктов;
- система газового анализа;
- системы подачи в реактор исходных материалов и вывода твердых продуктов;
- система измерения температуры;
- регулируемый источник электропитания;
- система автоматизированного управления и контроля.



Рис. 1 – Экспериментальная установка с реактором ЭТКС (внутренний диаметр реактора 180 мм, напряжение на электродах ДС 0-200 В, электрический ток до 150 А)

Принцип работы реактора ЭТКС заключается в создании электротермического кипящего слоя из смеси углеродного восстановителя С и мелкодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  заданного массового состава. В условиях ЭТКС происходит взаимодействие электрических, тепловых и химических процессов, которое приводит к определенным особенностям образования промежуточных соединений и конечных продуктов. Поэтому существенная роль при использовании реакторов с ЭТКС отводится оптимизации режимных параметров.

Метод получения мелкодисперсного карбида кремния карботермическим восстановлением кремнезема посредством технологии ЭТКС предполагает следующую последовательность стадий.

Первоначально в реактор загружается исходное количество мелкодисперсных частиц углеродного восстановителя с заданным распределением частиц по размерам. Проводится продувка инертным газом (азот) реактора и газовых магистралей для удаления из технологической среды следов воздуха и влаги. В процессе вывода реактора на рабочий температурный режим (1400–1800 °С) в нижнюю его часть через газораспределительную решетку с заданной скоростью подается оживающий инертный газ для создания кипящего слоя частиц, а затем – электрический потенциал на электроды. После достижения кипящим слоем рабочей температуры и прокалки исходного углеродного восстановителя в реактор подаются мелкодисперсные частицы  $\text{SiO}_2$ . На поверхности нагретых частиц прокаленного уг-

леродного восстановителя протекают химические реакции с образованием карбида кремния. При этом частицы увеличиваются в весе и опускаются в нижнюю часть реактора и выводятся из реактора при помощи устройства выгрузки. Для возмещения объема кипящего слоя и обеспечения непрерывности процесса в реактор через устройство загрузки подается определенное количество частиц  $\text{SiO}_2$  и углеродного восстановителя.

Исходные мелкодисперсные кремнезем и углеродный восстановитель могут подаваться в реактор как отдельно, так и в виде предварительно подготовленной смеси. Количество углеродного восстановителя берется в значительном избытке по отношению к кремнезему, а продолжительность процесса подбирается таким образом, чтобы весь  $\text{SiO}_2$  прореагировал с образованием  $\text{SiC}$ .

Добавление в реактор ЭТКС углеродного восстановителя и кремнезема можно повторять несколько раз до тех пор, пока значительная часть псевдоожигаемых углеродных частиц превратится в карбид кремния. При этом электрическое сопротивление реакционной смеси возрастает и становится трудно поддерживать необходимый температурный режим. Обычно

это происходит при содержании в образующейся шихте 50–60%  $\text{SiC}$ .

При реализации технологического процесса в реакторе ЭТКС образуется мелкодисперсная шихта, содержащая некоторое количество углеродного восстановителя (несвязанный углерод), который можно удалить путем окисления. Для этого образовавшуюся шихту следует нагреть до температуры 800–900 °С, достаточной для окисления остаточного углерода до газообразных оксидов. При подаче воздуха несвязанный углерод сгорает, а частицы карбида кремния уносятся из реактора газообразными продуктами сгорания, отделяются и собираются в сепараторе. Полученные частицы могут быть размолоты до получения еще более мелких, размер которых приближается к ультра- и наноразмерным.

На рисунке 2 представлена мнемосхема управления установкой ЭТКС с дисплея ПК, на рисунке 3 - характерные зависимости параметров ЭТКС, а на рисунке 4 – внешний вид полученных в реакторе ЭТКС и по способу G. Acheson образцов мелкодисперсных шихты и карбида кремния.

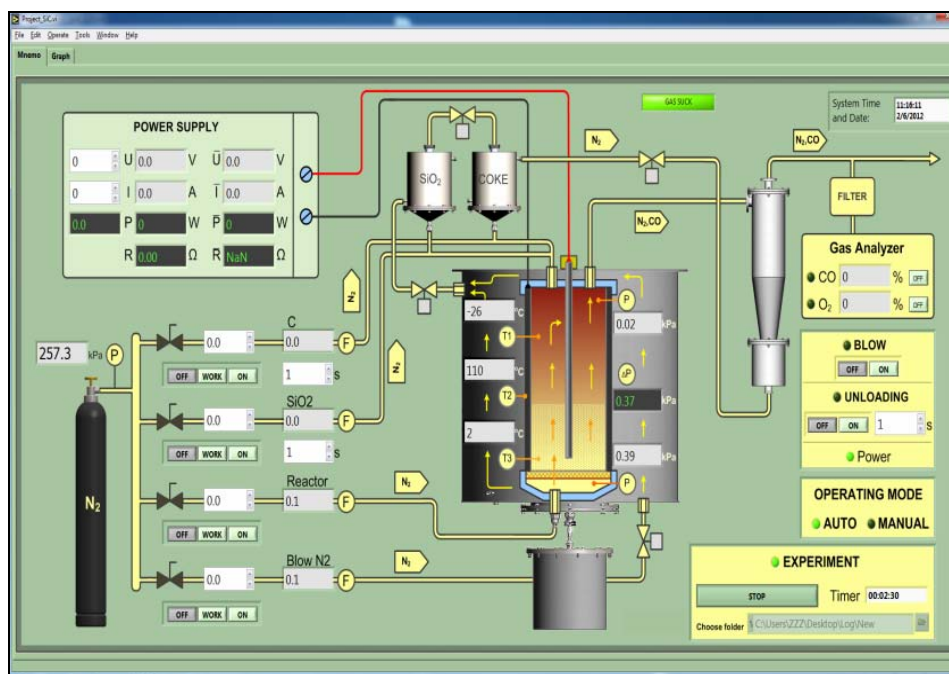


Рис. 2 – Мнемосхема управления установкой ЭТКС с дисплея ПК

Проведена апробация технологического процесса [17]. В качестве исходных материалов использовались кварцевый песок фракции 0,05-0,10 мм (99,3%  $\text{SiO}_2$ ) и углеродный вос-

становитель – рексил фракции 0,25-0,40 мм (93,5-97%  $\text{C}_{\text{TB}}$ ), полученный из угля методом высокоскоростной термоокислительной карбонизации [18].

Гранулометрический состав дисперсий карбида кремния (рис. 5) исследован с использованием фотометрического седиментометра ФСХ-4. Теоретическую основу метода измерений составляют физические законы затухания (экстинкции) света в мутной среде – закон Бугера-Ламберта-Бера и седиментационный закон Стокса. Прибор определяет стоксовский

диаметр частиц, который представляет собой диаметр такой сферической частицы, скорость седиментации которой равна скорости седиментации исследуемых необязательно сферических частиц. В приборе предусмотрена возможность введения «фактора формы» – поправки на несферичность частиц [19].

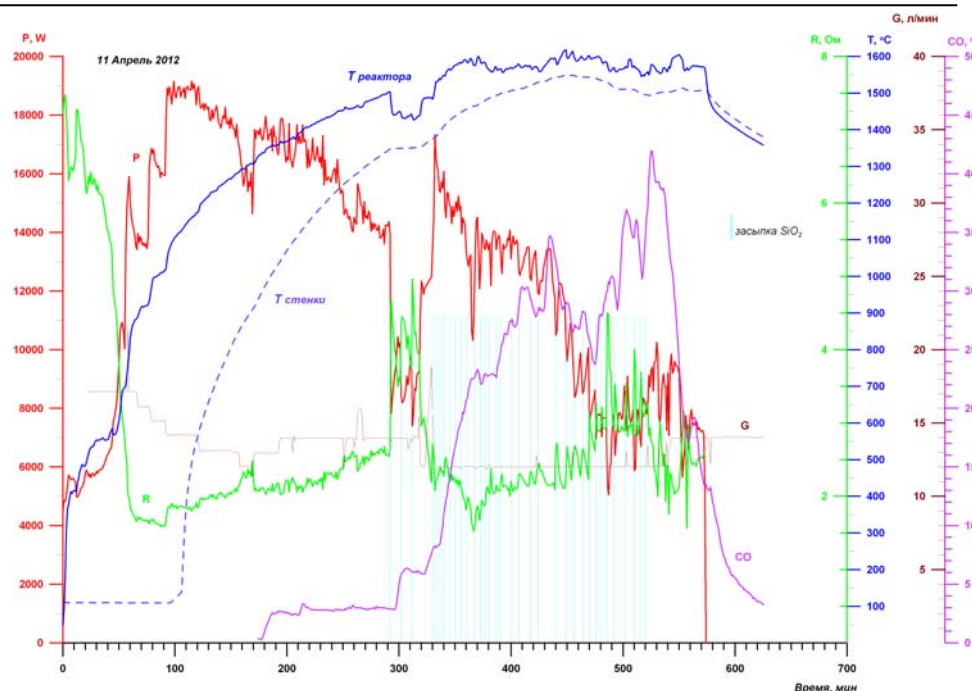


Рис. 3 – Характерные зависимости температуры кипящего слоя  $T$ , его электрического сопротивления  $R$ , концентрации  $CO$ , мощности нагрева  $P$  и расхода азота  $G$



Рис. 4 – Образцы карбида кремния и шихты

Для анализа элементного и фазового состава полученных в реакторе ЭТКС образцов использовались аттестованный рентенофлуоресцентный спектрометр ЕД2000 фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания) (элементный состав), рентгеновский дифракто-

метр «Дрон-3.0» в  $CuK\alpha$ -излучении (РФА-спектры), экспресс-анализатор АН-7529 (углерод), экспресс-анализатор АС 7932 (сера), сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (микроструктура) (рис. 6-9).

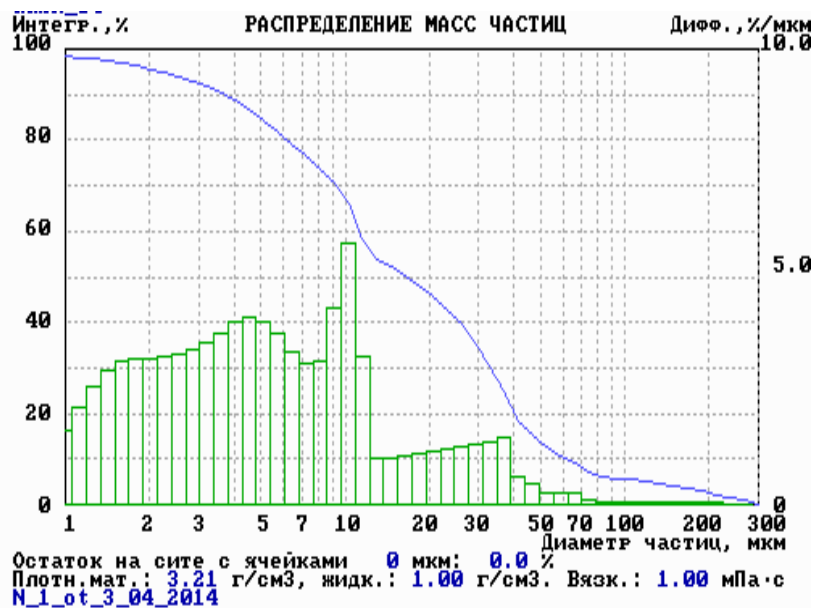


Рис. 5 – Интегральное и дифференциальное распределение частиц карбида кремния

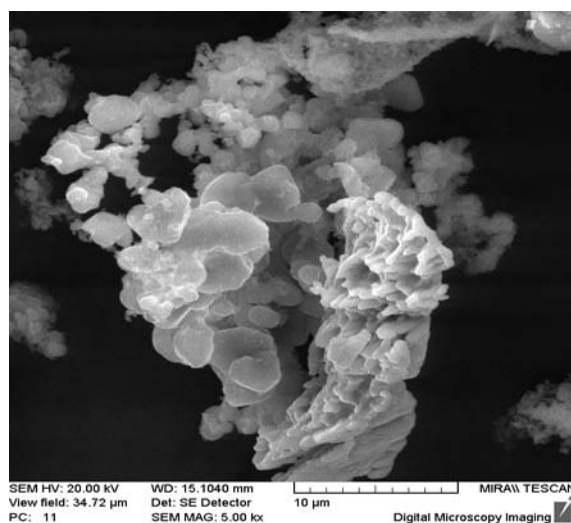
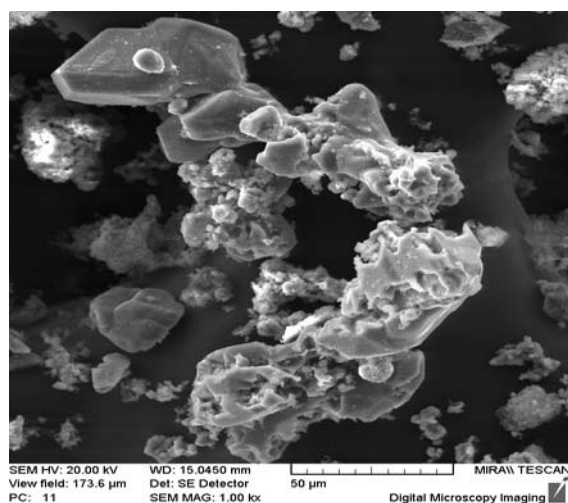


Рис. 6 – Морфология образца, полученного в ЭТКС мелкодисперсного карбида кремния (свыше 99% SiC)

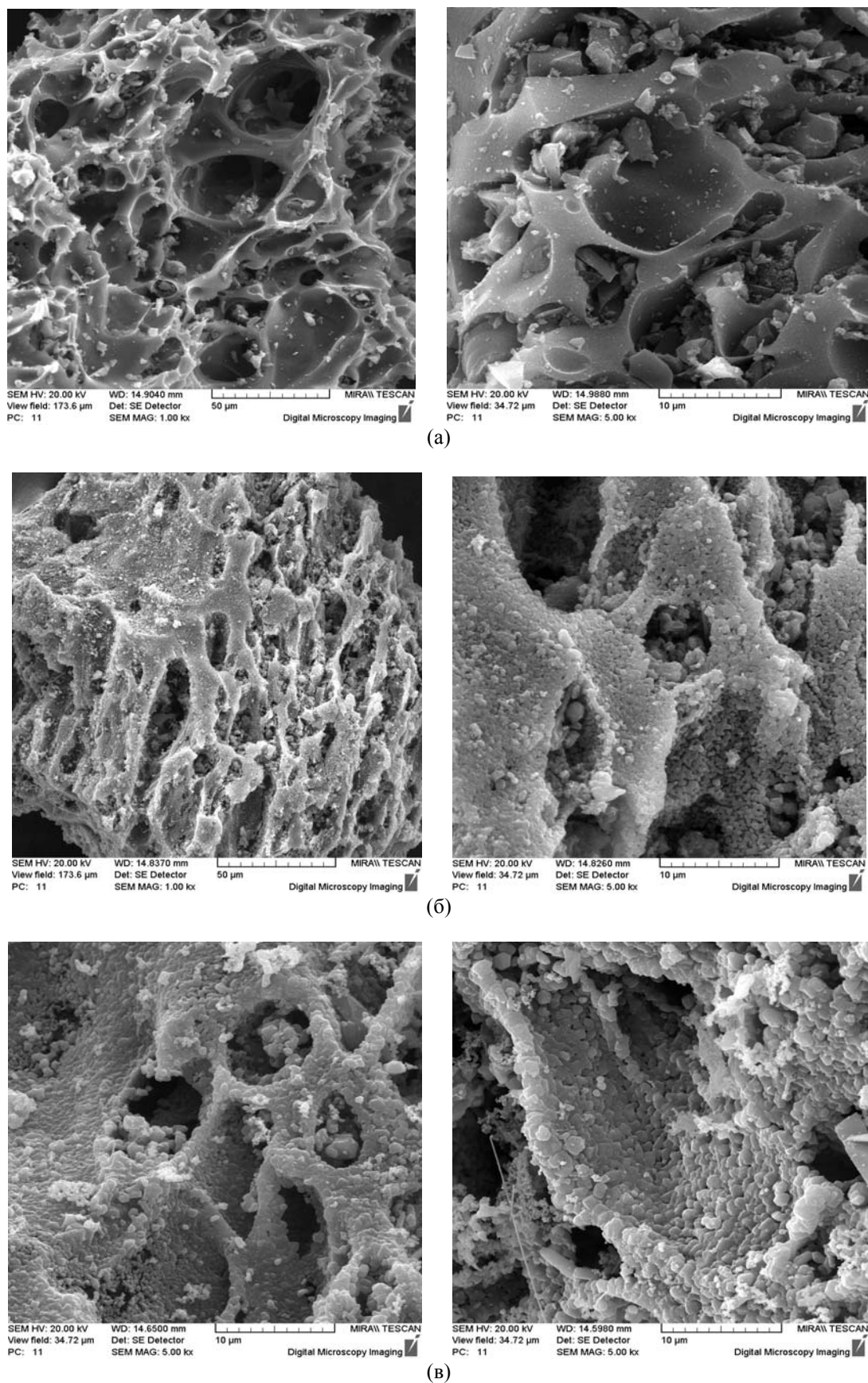


Рис. 7 – Морфология мелкозернистых образцов: исходного рексила (а), получаемых шихты (б) и карбида кремния (в)

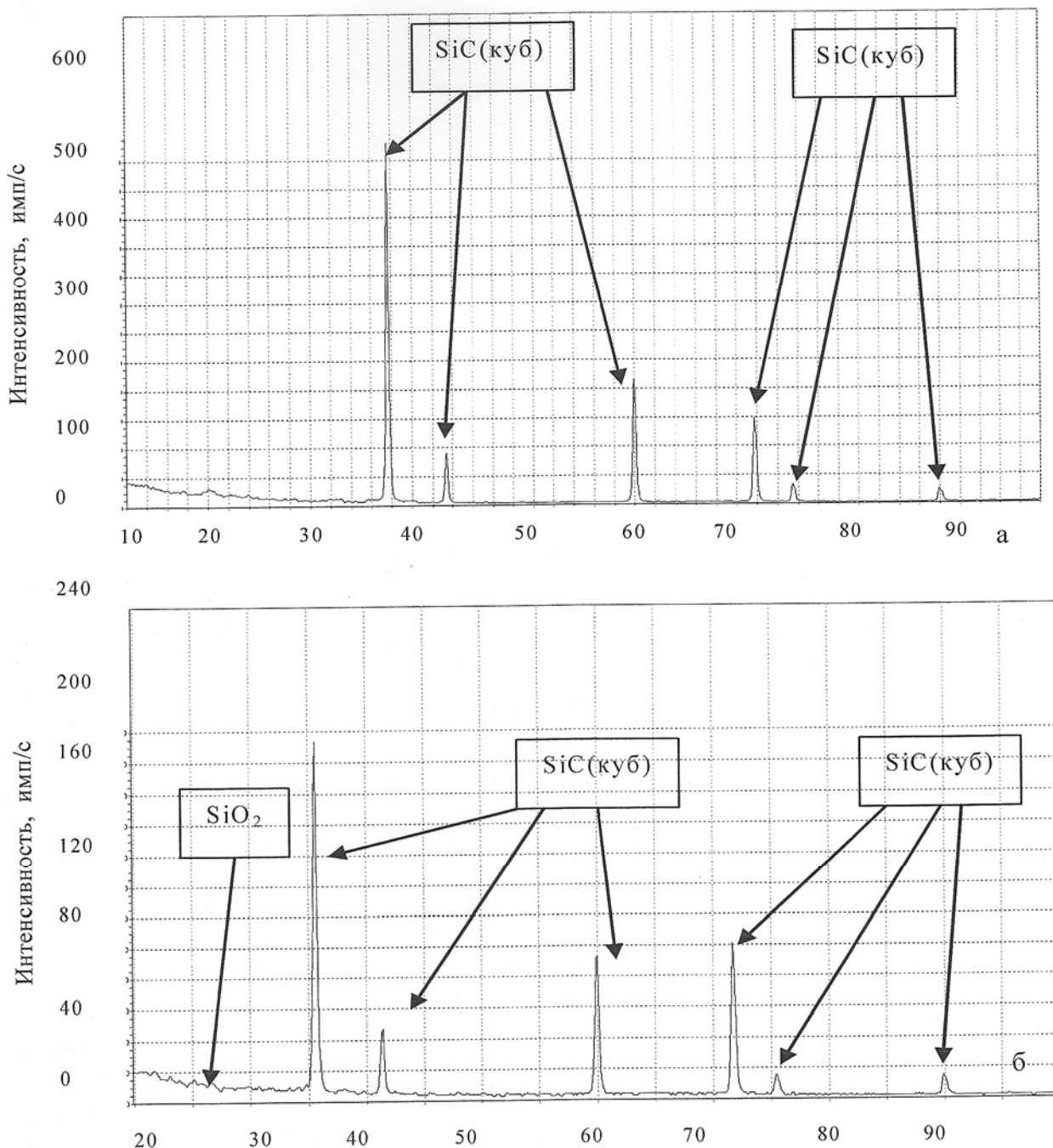


Рис. 8 – РФА – спектры полученных в ЭТКС мелкодисперсных образцов карбида кремния – 100% SiC (а), 98,5% SiC и 1,5% SiO<sub>2</sub> (б)

### Результаты и их обсуждение

Процесс образования карбида кремния начинается при 1400 °С и выше после плавления, испарения и диссоциации SiO<sub>2</sub> с образованием летучего монооксида кремния SiO, который взаимодействует с углеродным восстановителем. Постоянное удаление из реактора ЭТКС образующегося монооксида углерода СО

и избыток углерода смещают равновесие в сторону образования SiC. Использование рексила с развитой пористой структурой, низким содержанием летучих веществ и примесей по сравнению с нефтяным коксом способствует повышению эффективности процесса. Дополнительное воздействие на выход SiC оказывает нагрев материала кипящего слоя за счет пропуска электрического тока. Морфология

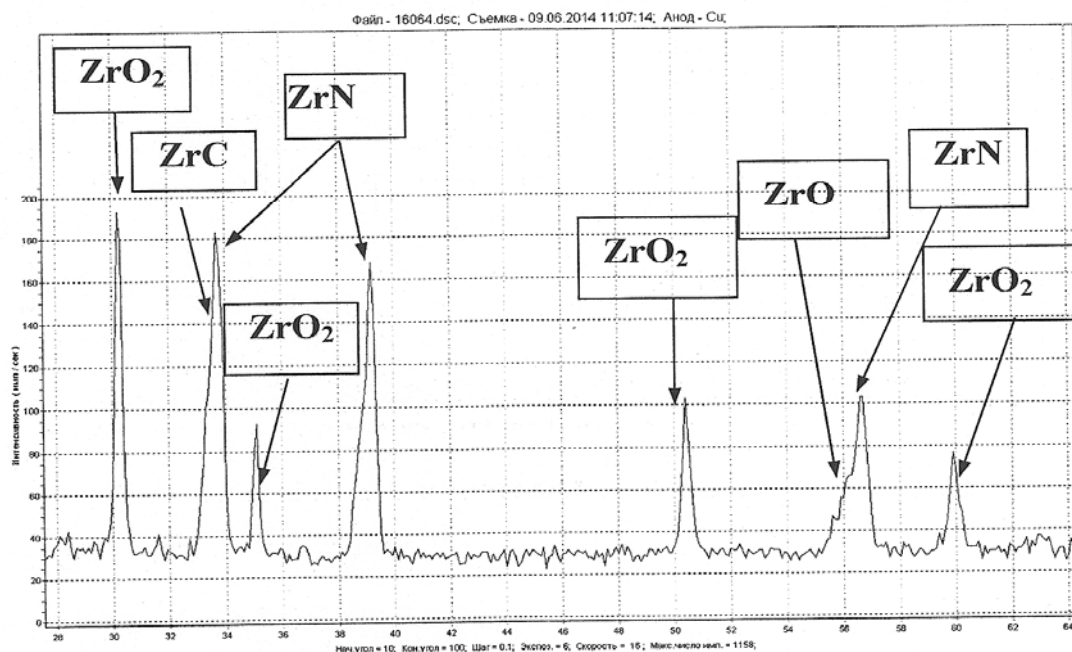
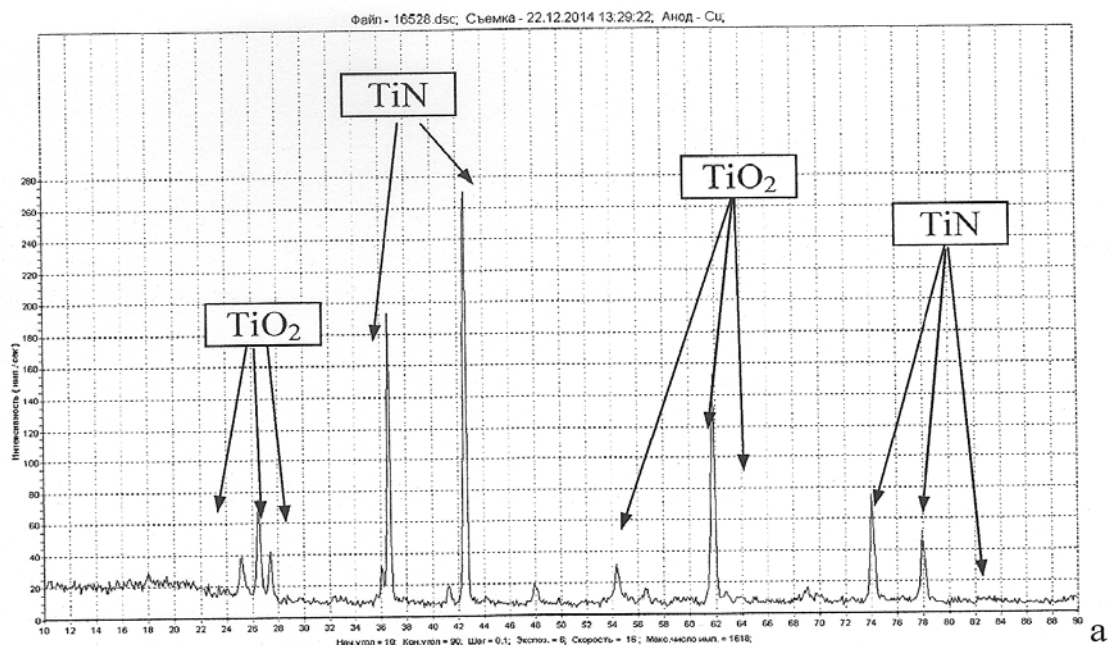


образца с выходом SiC свыше 99% (после выжигания углерода) представлена на рисунке 6.

В результате исследования фазового состава полученных образцов после выжигания избыточного углерода установлено, что один из них состоит свыше 99% из SiC кубической модификации, а другой содержит 98,5% SiC и 1,5% SiO<sub>2</sub> (рис. 6).

Полученный карбидокремниевый порошок имеет широкие области практического применения.

Технология электротермического кипящего слоя может эффективно применяться при реализации других высокотемпературных процессов, например, карботермическое восстановление оксидов титана, вольфрама, циркония с образованием соответствующих карбидов и нитридов (рис. 9).



6

Рис. 9 – РФА – спектры полученных мелкодисперсных образцов нитрида титана (79% TiN) и нитрида циркония (38% ZrN + 13%ZrC)

Предлагаемый метод синтеза карбидов и нитридов в реакторе ЭТКС обладает конкурентными преимуществами по сравнению с известными: снижение затрат энергии, высокая производительность и возможность автоматизации технологического процесса.

Разработка соответствует перспективным тенденциям технологического развития и предполагает высокую долю использования местных ресурсов (кварцитов и углеродных восстановителей) при производстве новой продукции.

### Заключение

Таким образом, экспериментально показана возможность реализации в реакторе электротермического кипящего слоя высокотемпературного синтеза перспективных тугоплавких мелкодисперсных материалов – карбида кремния, карбидов и нитридов циркония и титана путем карботермического восстановления их оксидов. Предлагаемая технология обладает конкурентными преимуществами по сравнению с известными: снижение затрат энергии, высокая производительность реактора и автоматизация технологического процесса.

Разработка «Синтез мелкозернистого карбида кремния методом карботермического восстановления кремнезема в электротермическом кипящем слое» была удостоена Диплома I степени и золотой медали в номинации «Лучший инновационный проект в области материалов и химических продуктов» в рамках Петербургской технической ярмарки 12-14 марта 2014 г.».

### Литература

1. Лучинин В., Таиров Ю. Отечественный полупроводниковый карбид кремния: шаг к паритету // *Электроника*. 2009. № 7. С. 12–15.
2. Ермакова Ж.С., Мансуров З.А., Абдулкаримова Р.Г., Мукасян А.С. Карбид кремния: способы получения и применение (обзор) // *Горение и плазмохимия*. 2010. Т. 8. № 1. С. 32–54.
3. Руднева В.В., Галевский Г.В., Юркова Е.К. Компактирование карбида кремния и композиций на его основе: анализ отечественного и зарубежного опыта // *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 2009. № 3. С. 56–60.
4. Каменцов М.В. Искусственные абразивные материалы. Основы технологии // М., Машгиз, 1950, часть II, Карбид кремния. С. 81–170.
5. Богданов С.П., Козлов К.Б., Лавров Б.А., Соловейчик Э.Я. Электротермические процессы и реакторы: учеб. пособие. СПб.: Проспект науки, 2009. – 424 с.
6. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. М.: Металлургия, 1990. – 232 с.
7. Забродский С.С. Высокотемпературные установки с псевдоожженным слоем. М.: Энергия, 1971. – 328 с.
8. Бородуля В.А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое. Минск: "Наука и техника", 1973.
9. Goldberger, W.M., Reed, A.K. and Snively, C.A. Electrical Resistivity Control In Fluidized Beds. 3448234 US, 1969.
10. Paquet, J.L. and Foulkes, P.B. Calcination of fluid coke in an electrically heated fluidized bed // *The Canadian J. Chem. Eng.* 1965. Т. 45. No. 2. Pp. 94–96
11. Goldschmidt, D. and LeGoff, P. Electric resistance of fluidized beds – average resistance of conducting particles fluidized by air – preliminary results//*Chem. Eng. Sc.* 1963. Vol. 18. No. 12. Pp. 805–806
12. Graham, W. and Harvey, E.A. The Electrical Resistance of Fluidized Beds of Coke and Graphite // *The Canadian J. Chem. Eng.* 1965, Vol. 43, No. 3. p. 146–149.
13. Goldberger W.M., Hanway J.E., Langston B.G. The electrothermal fluidized bed // *Chem. Enging. Prog.* 1965. Vol. 61. № 2. P. 63-67.
14. Ростовцев С.Т., Ашин А.К., Анкудинов Р. В. и др. Равновесные фазы и кинетика реакций в системе Si – O – C.//*Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1972. Т. 6, С. 34–41.
15. Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т. Термодинамическое обоснование и экспериментальное исследование транспорта карбида кремния при карботермическом восстановлении SiO<sub>2</sub> // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 7. С. 1–5.
16. Кожан А.П., Махорин К.Е., Гориславец С.П. Электросопротивление кипящего слоя графитовых частиц // *Инженерно-физический журнал*. 1968, Т. 15. № 4. С. 648–652.
17. Бородуля В.А., Виноградов Л.М, Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. Разработка и исследование метода получения мелкодисперсного карбида кремния в электротермическом кипящем слое // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии*.

Материалы X Международной научно-технической конференции, 2014, С. 122-130.

18. Щербатовский В.Д., Ким В.А. // Углеродные восстановители нового поколения для выплавки кристаллического кремния. Металлургический кремний-2012 «Физико-химические процессы и технологии получения металлургического кремния». Материалы

Международной научно-практической конференции. г. Караганда. 2012. С. 31–34.

19. Бородуля В.А., Виноградов Л.М, Дубкова В.И. Перспективные полимерные композиты с мелкодисперсным карбидом кремния // Перспективные материалы и технологии. Т.1, Витебск 2015. С. 232-252.

---

## SYNTHESIS OF SILICON CARBIDE IN ELECTROTHERMAL REACTOR WITH FLUIDIZED BED OF CARBON PARTICLES

V.A. Borodulya, L.M. Vinogradov, A.Zh. Grebenkov, A.A. Mikhailov

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus

### Abstract

Production of silicone carbide in electrothermal fluidized bed reactor was studied. Main physical and chemical features of the reaction between silica and carbon reducer were examined. Here we present grading data, XRF spectra and morphology of obtained samples. We suggest significant role of intermediate product, silicone monoxide, in mechanism of silicone carbide production. The automated experimental unit with electrothermal fluidized bed was built and with its aid, the technology of silicone carbide powder synthesis was approved.

**Keywords:** electrothermal reactor, silicon carbide, carbon, synthesis

---

## ҚАЙНАҒАН ҚАБАТТАҒЫ КӨМІРТЕК БӨЛШЕКТЕРІ БАР ЭЛЕКТРОТЕРМИЯЛЫҚ РЕАКТОРДА КРЕМНИЙ КАРБИДІН СИНТЕЗДЕУ

В. А. Бородуля, Л. М. Виноградов, А. Ж. Гребеньков, А. А. Михайлов

А.В. Лыков атындағы «Жылу - және бұқаралық алмасу институты» Беларусь ҰҒА, Беларусь Республикасы

### Аннотация

Псевдосұйық көміртекті тотықсыздандыру арқылы кремнеземмен әрекеттесуі кезіндегі электротермиялық реакторда кремний карбиді түзілуінің физика-химиялық ерекшеліктері қарастырылуда. Алынған SiC үлгілерінің грануметриялық құрамы, РФА-спектрлері және морфологиясы көрсетілген. Кремний монооксидінің аралық өнімде кремний карбиді түзілу механизмінің айқын ролі болжанды. Қайнаған қабаттың электротермиялық реакторында карботермиялық тотықсыздандыру арқылы кремний карбиді ұнтағын синтездеу технологиясының автоматтандырылған тәжірибелік аспабы апробацияланды және жасалды.

**Түйінді сөздер:** электротермиялық реактор, кремний карбиді, көміртегі, синтез