

СИНТЕЗ SiC ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кораблев С.Ф., Вишняков Л.Р., Переселенцева Л.Н., Кораблев Д.С.⁽¹⁾, Вишнякова Е.Л., Иоку К.⁽²⁾, Кораблева И.Р.⁽²⁾, Ишида Х.Э.⁽²⁾

ИПМ НАН Украины, Киев, ул. Кржижановского 3, sergiy2@yahoo.com

⁽¹⁾Орхус университет, Дания, Орхус, Лангеландсгаде 140, funejima@yahoo.com

⁽²⁾Тохоку университет, Япония, Сендай, Аоба 6-6-11, ioku@mail.kankyotohoku.ac.jp

Истощение природных ресурсов, наряду с ограниченностью мест для хранения ежегодно увеличивающегося количества отходов и ухудшение экологической обстановки стимулировало значительное расширение исследований по рациональному использованию вторичных ресурсов в технологиях получения новых материалов. Утилизация отходов рисового производства (рисовой шелухи) представляет серьезную проблему для стран, производящих рис в больших количествах (Япония, Китай, Вьетнам, Египет). Поэтому ранее уже было предпринято несколько попыток по превращению рисовой шелухи в полезные продукты, например, в уголь [1], Si/C/N/O керамику [2], уксусную кислоту [3], но так как рисовая шелуха содержит до 20% SiO_x, то больше всего было проведено исследований, направленных на получение SiC, начиная с 1973г., когда Катлер получил соответствующий патент [4].

В данной работе наноструктурированный SiC был получен из рисовой шелухи в условиях программированного неизотермического нагрева со скоростями 3-20°/мин в среде высокочистого аргона. Несмотря на то, что в этих условиях SiC образуется непосредственно из рисовой шелухи, этот процесс не является эффективным, потому что при карбонизации имеет место большая потеря массы (более 80%), и очень малое количество смеси твердый углерод - SiO_x остается для осуществления II стадии процесса – карбидизации, включающей также процесс восстановления. Поэтому синтез SiC проводили в две отдельные стадии. На первой стадии исходный образец нагревали до 900°C и выдерживали до постоянной массы. Таким образом были получены углеродные продукты C - SiO_x. Затем отдельно осуществляли их нагрев вплоть до 1600°C. Обе стадии проводили при расходе высокочистого аргона 4л/ч. С другой стороны, температуру первой стадии можно существенно снизить, а использование аргона вообще исключить, если провести карбонизацию в гидротермальных

условиях [5]. При использовании активирующих добавок карбонизация в водных растворах интенсивно проходит при температурах ниже 200°C. В зависимости от способа карбонизации содержание твердого углерода в продуктах первой стадии составляет 55-76%. В системе SiO₂ - C для полного превращения исходных компонентов в SiC достаточно 3-х кратного превышения количества углерода (или 40% по массе) по отношению к SiO_x. Следовательно, полученный продукт неизбежно должен содержать избыточный углерод, что наблюдалось в ранее проведенных исследованиях. Максимальное количество не прореагировавшего углерода (~70%) содержал SiC, полученный прямым синтезом, наименьшее (~35%) показал образец, синтезированный из гидротермально карбонизированного при 160°C продукта. Значительное количество остаточного углерода связано также с частичным испарением природного SiO_x, содержащего ряд примесей, при температурах выше 1300°C. Получить чистый (без примеси углерода) SiC можно двумя способами: вводить дополнительное количество SiO₂ в шихту при карбонизации, что легко осуществляется при гидротермальном способе или обработкой полученных SiC-C композитов в растворах, содержащих окислители, либо окислением на воздухе при температурах не превышающих 900°C (температура устойчивости на воздухе наноструктурированного SiC).

[1] M. Guerrero, M.P. Ruiz, A. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao *Energy & Fuels* 2008, 22, 1275-1284

[2] J.C.C. Freitas, J.S. Moreira, F.G. Emmerixh, T.J. Bonagamba *J. of non-Crystalline Solids* 2004, 341, 77-85

[3] Y. Hsieh, Y. Du, F. Jin, Z. Zhou, H. Enomoto *Chemical Engineering and Design* 2009, 87, 13-18

[4] J.G. Cutler U.S. patent no. 3754076 (1973)

[5] Л.Р. Вишняков, С.Ф. Кораблев *Композиты и наноструктуры* 2011, 1, 2-12