

Исследование кинетики экстракционной обработки рисовой шелухи при получении карбида кремния

А. А. Ляшенко, Ю. Е. Скнар, Т. В. Гриднева, П. В. Рябик, О. В. Демчишина, Е. А. Плясовская

Силіцій карбід характеризується широким спектром корисних електрофізичних, антикорозійних і міцностних властивостей. В якості сировини для синтезу силіцій карбїду великі перспективи мають відходи рисового виробництва, до складу яких входять сполуки кремнію і карбонвмісних органічних речовин. Дешевизна і доступність такої сировини обумовлюють необхідність розробки технологій отримання з нього силіцій карбїду. Важливим напрямком в технології синтезу силіцій карбїду є отримання продукту високої чистоти. Для видалення домішок з рисового лушпиння необхідне проведення її попередньої екстракційної обробки. Встановлено, що екстракційна обробка рисового лушпиння кислотним розчином забезпечує очистку сировини від сполук металів і надлишкової кількості карбонвмісних компонентів. Для видалення домішок сполук металів і надлишкової кількості карбонвмісних сполук з рисового лушпиння запропонована екстракція водним розчином суміші 10 % сірчаної та 15 % оцтової кислот. Отримано часові залежності ступеня екстракції целюлози з рисового лушпиння. Виділено два часові періоди протікання процесу. Показано, що екстракція целюлози з рисового лушпиння підпорядковується псевдо першому порядку реакції. Розраховані константи швидкості та енергії активації процесу екстракції для двох часових періодів процесу. Енергія активації екстракції в першому періоді становить 10,75 кДж/моль, в другому періоді значення енергії активації становить 26,10 кДж/моль. Встановлено, що збільшення температури екстракції від 20 до 100 °С призводить до підвищення ефективності процесу в два рази. Показано, що силіцій карбїд, синтезований з рисового лушпиння після її екстракційної обробки, є чистим кристалічним матеріалом з розміром частинок від 1 до 20 мікрометрів

Ключові слова: рисове лушпиння, екстракція, целюлоза, силіцій карбїд, константа швидкості, енергія активації

1. Введение

Карбид кремния является одним из важнейших материалов, который нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Этот материал характеризуется комплексом полезных прочностных, электрофизических и антикоррозионных свойств. Твердость карбида кремния уступает только твердости алмаза, что обусловило его применение в качестве абразивного материала. Благодаря высокой теплопроводности SiC является ценным материалом для изготовления подшипников. Практический интерес представляет керамика на основе карбида кремния, обладающая одновременно термостойкостью и вы-

сокой химической устойчивостью. Наряду со стандартным использованием в абразивной, огнеупорной и металлургической промышленности, он находит все большее применение в электротехнике, космической отрасли и ядерной энергетике. Карбид кремния обладает полупроводниковыми свойствами. Это дает возможность использовать его в качестве широкозонного полупроводника для высокотемпературных электронных устройств высокой мощности. Стабильность и надежность работы полупроводниковых приборов, изготовленных на его основе, сохраняется при температурах до 600 °С. Значительная ширина запрещенной зоны и высокая теплопроводность позволяют получать приборы на основе карбида кремния, которые способны работать в экстремальных условиях – при высоких температурах и под воздействием радиации [1]. В оптоэлектронной промышленности карбид кремния используется для изготовления светодиодов, фотодиодов, а также оптических блоков телескопов наземного и космического базирования [2]. Карбид кремния используется для изготовления солнечных элементов, при создании зеркальных элементов в оптических системах, в ядерной энергетике.

В [3] предложено использовать карбид кремния для изготовления датчиков температуры и магнитного поля. В работе [4] проведено исследование оптических свойств SiC, полученного имплантацией углерода в кремний. Для полученного материала установлены зависимости индекса рефракции и коэффициента экстинкции от энергии фотонов. Сделан вывод о повышенной шероховатости поверхности и наличии дефектов кристаллической решетки материала, синтезированного данным методом. Авторы [5] показали, что оптоэлектронные свойства карбида кремния могут быть улучшены за счет введения промежуточных состояний в запрещенную зону. Реализация данного эффекта предлагается за счет допирования в структуру кристалла переходных металлов VIII-группы периодической системы. При этом открывается большее количество каналов абсорбции фотонов, увеличивая поглощение солнечного света солнечными элементами.

Порошкообразный SiC может найти применение для изготовления нелинейных полупроводниковых резисторов, высокотемпературных нагревателей, волновых поглотителей. Область применения карбида кремния постоянно расширяется и находит совершенно новые области использования. Например, в охране окружающей среды при создании фильтров для очистки газов дизельных двигателей [6], в нанотехнологиях при изготовлении форсунок для субмикрораспыления топливных смесей [7].

В последние годы активно развивается научное направление, занимающееся исследованием биологической совместимости карбида кремния и его применением в медицине [8]. Так, этот материал может быть использован при создании каркасов костных имплантатов, неврологических имплантатов и датчиков, датчиков глюкозы. В [9] карбид кремния предложено использовать в качестве материала для остеосинтеза и устранения дефектов костей лицевого черепа. Его получают пропиткой жидким кремнием углеродного каркаса, полученного в результате пиролиза заготовки из древесины, в котором сохраняется ячеистая морфология дерева.

Современные технологии получения карбида кремния, по большей мере, базируются на методе Ачессона. Суть метода заключается в проведении твердофазных химических реакций при высоких температурах (1400–2500°C) [10]. Кристаллический продукт, цвет которого может изменяться от светло-зеленого до черного, получают в электрических печах сопротивления из очищенного кварцевого песка и нефтяного кокса. Для получения тонкодисперсных порошков продукты синтеза дополнительно подвергают длительному измельчению. В этом методе исключается возможность получения материала повышенной чистоты.

Перспективным направлением в области синтеза карбида кремния высокой чистоты является переработка рисовой шелухи [11]. Такое сырье содержит в своем составе до 23 % (масс.) диоксида кремния и до 36 % (масс.) углерода в виде основных органических ингредиентов – целлюлозы и лигнина. Перед проведением электротермической обработки данного сырья целесообразным представляется его предварительная химическая очистка.

В этой связи, актуальной, технологически и экономически обоснованной является задача по исследованию кинетики экстракционной обработки рисовой шелухи при получении карбида кремния.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Синтез карбида кремния, наряду с традиционным методом Ачессона, проводят из газообразного сырья с использованием силанов и других органических соединений. Такой синтез позволяет получать высокочистый карбид кремния, однако стоимость продукции существенно возрастает [12, 13]. Для производства нанопорошков карбида кремния используются высокотемпературный синтез, плазмохимические методы, золь-гель способ [14].

Наиболее экономически целесообразным способом синтеза карбида кремния является получение его из рисовой шелухи. Использование отходов рисового производства в качестве исходного сырья такого синтеза снижает себестоимость производства. В работе [15] сообщается о синтезе карбида кремния при пиролизе рисовой шелухи при 1400 °C в инертной среде. Для повышения выхода продукта предложено проводить предварительную обработку сырья силикатом натрия [16]. Авторы [11] получали карбид кремния карботермическим восстановлением рисовой шелухи. Исходное сырье обугливали в печи для сжигания. Карбонизированную рисовую шелуху измельчали и затем обрабатывали соляной кислотой различной концентрации. Это позволяло удалить соединения металлов из сырья. Полученные порошки смешивали с порошком металлического кремния и подвергали пиролизу при различных температурах в атмосфере аргона либо азота.

Предложенные методы синтеза карбида кремния из рисовой шелухи не обеспечивают получение продукта свободного от примесей. Это обусловлено наличием в исходном сырье избыточного количества углерода по отношению к кремнию. Для снижения содержания углеродных соединений в рисовой шелухе можно использовать экстракционное извлечение из нее органических компонентов.

Получение целлюлозы путем извлечения ее из рисовой шелухи с помощью серной кислоты описано в [17]. С помощью термогравиметрического анализа

была исследована термостабильность волокон рисовой шелухи и полученных нанокристаллов целлюлозы. В работе [18] сообщается об экологически чистом процессе отделении целлюлозы от рисовой шелухи. Многоступенчатый процесс включает в себя извлечение лигнина путем щелочной обработки и дальнейшую делигнификацию смесью уксусной и азотной кислот. Предложенный метод экстракционной обработки рисовой шелухи является перспективным для получения целлюлозы с высокой чистотой и кристалличностью. В работе [19] сообщается о двухстадийном химическом методе извлечения микрочастиц целлюлозы из рисовой шелухи. Авторы [20] отмечают высокие физико-химические свойства целлюлозных волокон, полученных из рисовой шелухи путем экстракции. В [21] был рассмотрен процесс щелочной экстракции с последующим кислотным осаждением чистого диоксида кремния с минимальными минеральными загрязнениями. Рентгенограммы выявили аморфную структуру получаемого диоксида кремния.

Как видно из приведенного литературного обзора, проведение пиролиза без предварительной подготовки сырья приводит к загрязнению карбида кремния углеродом. Присутствие в рисовой шелухе соединений различных металлов также требует организации предварительной очистки сырья. Вместе с тем, известны способы экстракционной обработки рисовой шелухи с целью получения ценных органических продуктов. В этой связи, важным является изучение закономерностей экстракционной обработки рисовой шелухи при получении карбида кремния.

3. Цель и задачи исследования

Цель исследования заключается в установлении закономерностей процесса экстракционной обработки рисовой шелухи для обеспечения заданного соотношения кремния и углерода при пиролизном синтезе карбида кремния. Это даст возможность усовершенствовать технологию получения карбида кремния из растительного сырья в части регулируемой его очистки от углеродсодержащих соединений.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

– исследовать влияние температуры на временную зависимость степени экстракции целлюлозы и оценить эффективность очистки рисовой шелухи от примесей соединений металлов и углеродных соединений при использовании кислотного экстрагента;

– определить значения констант скорости и энергии активации экстракционной обработки рисовой шелухи в зависимости от временного интервала проведения процесса.

4. Материалы и методы исследований экстракционной обработки рисовой шелухи

В работе использовалась рисовая шелуха, средний состав которой приведен в табл. 1. Для снижения содержания углерода в рисовой шелухе перед пиролизом проводили экстракцию целлюлозы.

Таблица 1
Средний состав рисовой шелухи [22]

Вещество	Содержание, % масс.
Вода	2,4–11,35
Белок	1,7–7,26
Жир	0,38–2,98
Зола	13,6–29,04
Целлюлоза	51,28–65,8
Лигнин	21,4–46,97

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. При обработке целлюлозы концентрированными кислотами наблюдается образование желеобразного осадка, который трудно отделить от нерастворенной части рисовой шелухи [23]. Поэтому в исследованиях применяли разбавленные водные растворы серной кислоты. Для получения пористой углеродной структуры в качестве добавки использовали уксусную кислоту. Как видно из рис. 1, повышение концентрации уксусной кислоты в экстрагенте приводит к уменьшению времени достижения максимальной степени экстракции.

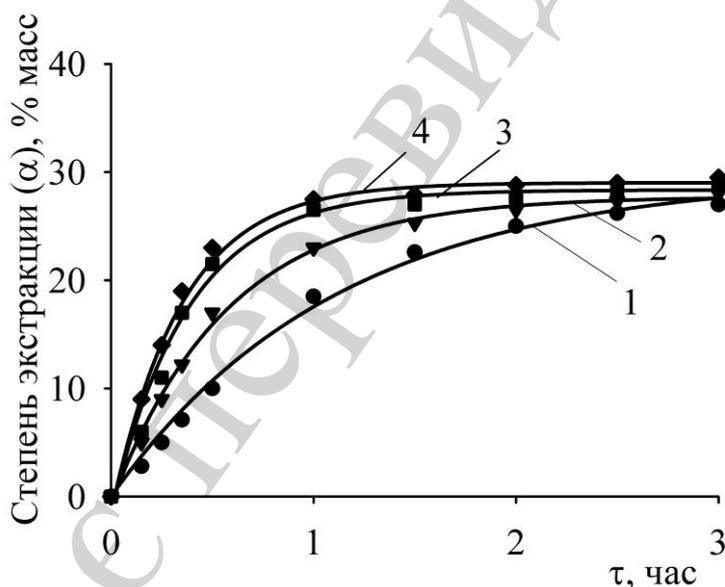


Рис. 1. Временная зависимость степени экстракции целлюлозы из рисовой шелухи при температуре 100 °С раствором, содержащим 10 % (масс.) серной кислоты и переменную концентрацию уксусной кислоты, % (масс.): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

Этот эффект наблюдается при изменении концентрации уксусной кислоты от 5 до 15 % (масс.). Дальнейшее увеличение содержания уксусной кислоты в экстрагенте практически не влияет на ход временной зависимости. Исходя из полученных данных, в качестве экстрагента использовали раствор, содержащий 10 % (масс.) серной кислоты и 15 % (масс.) уксусной кислоты.

Исследование процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи проводили на лабораторной установке, приведенной на рис. 2.

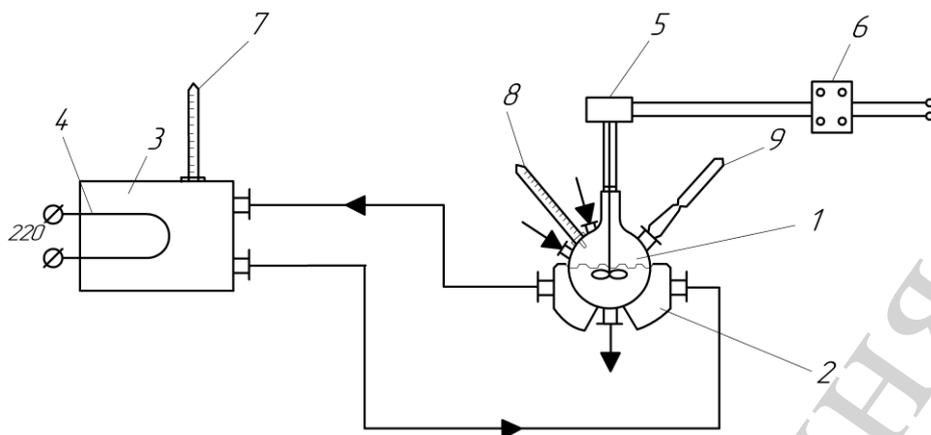


Рис. 2. Схема лабораторной установки для изучения процесса экстракции:
 1 –реактор; 2 – рубашка термостатированная; 3 – термостат; 4 – нагревательный элемент; 5 – электропривод перемешивающего устройства; 6 – трансформатор; 7 – термометр контактный; 8 – термометр спиртовой; 9 – водяной холодильник

Образец измельченной рисовой шелухи массой 5 г помещали в термостатированный реактор 1. Туда же доливали 50 мл экстрагента. Температуру процесса экстракции поддерживали в пределах от 20 до 100 °С. Термостатирование реактора осуществляли путем циркуляции горячей воды через рубашку реактора 2. Перекачивание воды обеспечивал насос термостата 3. Заданные значения температуры поддерживались с помощью контактного термометра 7, установленного в термостате. Реакционную смесь интенсивно перемешивали с помощью пропеллерной мешалки 5. Перемешивающее устройство приводили в движение с помощью электропривода. Продолжительность процесса изменяли от 0,25 до 3 часов.

При исследовании кинетики экстракции целлюлозы из рисовой шелухи по окончании опыта нерастворимый остаток отфильтровывали через стеклянный фильтр Шотта под вакуумом с использованием водоструйного насоса. Промытый осадок высушивали при температуре 90–95 °С в воздушной среде до постоянной массы.

Расчет степени экстракции проводили по формуле:

$$\alpha = \frac{G_n - G_k}{G_n}, \quad (1)$$

где G_n и G_k – начальная и конечная масса опытного образца, г.

Значения α , полученные по уравнению (1), являются усредненными величинами, при расчете которых использовались экспериментальные данные пяти одинаковых опытов. Среднеквадратическое отклонение значений величины α составляло не более 0,05.

Образцы рисовой шелухи после экстракции, используемые для синтеза карбида кремния, получали фильтрованием осадка через бумажный фильтр «синяя лента». Осадок, перенесенный в магнетитохромитовый тигель, подвер-

гался пиролизу в атмосфере аргона в муфельной печи MF-1700M (Россия) при температуре 1500 °С в течение 2 часов.

Рентгенограммы карбида кремния были получены при использовании дифрактометра ДРОН 3.0 (Россия) при $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Межплоскостные расстояния на рентгенограммах образцов сравнивали с данными картотеки ASTM (American Society for Testing and Materials).

Исследования морфологии поверхности образцов рисовой шелухи и ее элементного состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА 102-02 (Украина) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Погрешность измерения не превышала 0,15 %.

Насыпная плотность карбида кремния определяли как отношение массы навески к занимаемому ею объему. Массу навески карбида кремния определяли по разнице между результатами взвешивания мерного цилиндра объемом 25 см³ с навеской карбида кремния и пустого цилиндра. Объем порошка в цилиндре определяли после его уплотнения при амплитуде колебаний 40 мм и частоте колебаний 100 мин⁻¹ в течение 10 минут.

5. Результаты исследования закономерностей процесса экстракционной обработки

5.1. Временные зависимости степени экстракции целлюлозы и оценка эффективности очистки рисовой шелухи от примесей соединений металлов и углеродных соединений

При термообработке рисовой шелухи в атмосфере инертных газов при температуре 1300–1500 °С происходит образование карбида кремния согласно уравнению химической реакции:



В рисовой шелухе присутствуют кремний и углеродсодержащие компоненты – лигнин и целлюлоза. Содержание углерода в исходном сырье превышает стехиометрическое количество, требуемое для протекания реакции (2). Избыточное количество углерода может быть удалено путем экстракции органических компонентов. Причем, этот процесс можно проводить контролируемо и извлекать строго заданное количество углеродсодержащих компонентов. Экстракционное извлечение кислотными растворами целлюлозы, по сравнению с лигнином, протекает с большей скоростью. Поэтому можно считать, что регулирование содержания углерода в рисовой шелухе с помощью кислотной экстракции осуществляется за счет извлечения заданного количества целлюлозы.

Энергодисперсионный анализ элементного состава рисовой шелухи (табл. 2) свидетельствует о наличии в составе образца соединений металлов, таких как железо, барий, кальций, калий, марганец, алюминий.

После экстракционной обработки содержание металлов в рисовой шелухе ничтожно мало. Таким образом, кислотная экстракция рисовой шелухи обеспечивает ее очистку от примесей соединений металлов, повышая чистоту исходного сырья для получения карбида кремния.

Таблица 2

Содержание элементов в исходной рисовой шелухе и шелухе после экстракционной обработки, % масс.

Элемент	исходная рисовая шелуха	шелуха после обработки
C	35,51	25,52
O	47,54	55,93
N	0,31	0,28
Si	12,31	18,26
Fe	2,54	0,000
Ba	0,52	0,005
Ca	0,31	0,005
Mn	0,25	0,000
K	0,37	0,000
Al	0,34	0,000

Временные зависимости степени экстракции целлюлозы из рисовой шелухи представлены на рис. 3. Интенсивное изменение степени экстракции происходит в первые 30 минут проведения процесса. В дальнейшем скорость экстракции замедляется. С увеличением температуры процесса степень экстракции возрастает. Причем, характер зависимостей степени экстракции сохраняется независимо от температуры проведения процесса. Таким образом, полученные экспериментальные зависимости можно разделить на два участка. Первый участок соответствует времени проведения процесса от 0 до 0,5 часа. Второй участок кривых соответствует времени проведения процесса 0,5–3 часа.

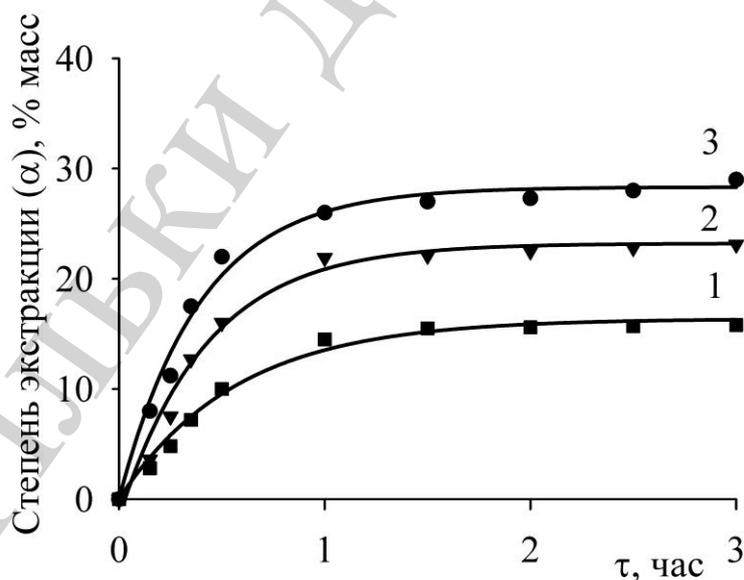


Рис. 3. Временная зависимость степени экстракции целлюлозы из рисовой шелухи при температуре, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 100

Увеличение температуры процесса экстракции приводит к ее ускорению и повышению степени экстракции. При одном и том же времени экстракции, изменение температуры от 20 до 100 °С вызывает практически двукратное возрастание степени экстракции целлюлозы. Это может быть связано с интенсификацией гидролизной деструкции глюкозидных и ацетальных связей в целлюлозе, обеспечивающим ее более полное извлечение из рисовой шелухи.

На основании данных по кинетике экстракции целлюлозы из рисовой шелухи целесообразно вычислить соответствующие изменения соотношения $\text{SiO}_2:\text{C}$ в зависимости от времени и температуры экстракции. Как видно из рис. 4, стехиометрическое соотношение $\text{SiO}_2:\text{C}$, равное 1:3, достигается при проведении экстракции при температуре 100 °С. При меньших значениях температуры экстракции количество углерода в обработанной экстрагентом рисовой шелухе является избыточным.

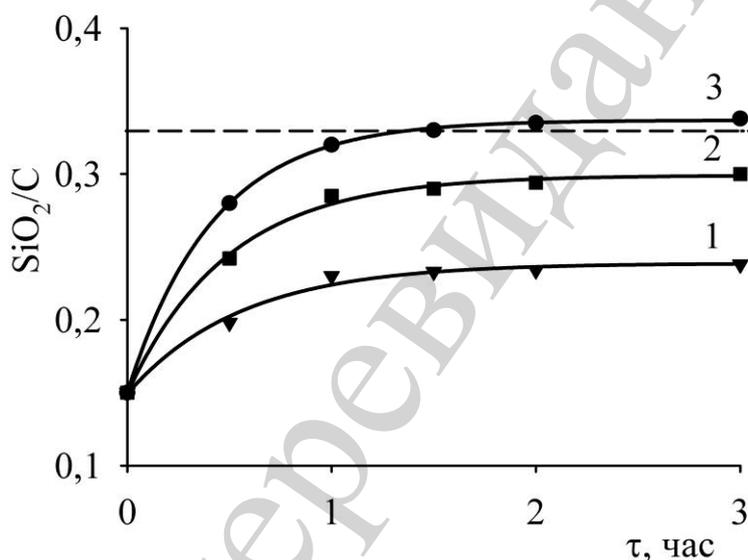


Рис. 4. Зависимость соотношения $\text{SiO}_2:\text{C}$ в рисовой шелухе от времени экстракционной обработки при температуре, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 100

После экстракции целлюлозы из рисовой шелухи в течение 3 часов при температуре 100 °С был проведен пиролиз подготовленного сырья. Полученный продукт был подвергнут рентгенофазовому исследованию. Как видно из рис. 5, продуктом пиролиза рисовой шелухи после экстракционной обработки является карбид кремния. Четко выраженные пики, наблюдаемые на рентгенограмме, указывают на кристаллическую форму полученного карбида кремния. Размытое гало рентгеноаморфной фазы, по-видимому, отвечает аморфному диоксиду кремния, не вступившему в реакцию с углеродом. Наличие диоксида кремния может быть обусловлено несколько завышенным соотношением $\text{SiO}_2:\text{C}$ в используемой для синтеза карбида кремния, обработанной экстрагентом рисовой шелухе.

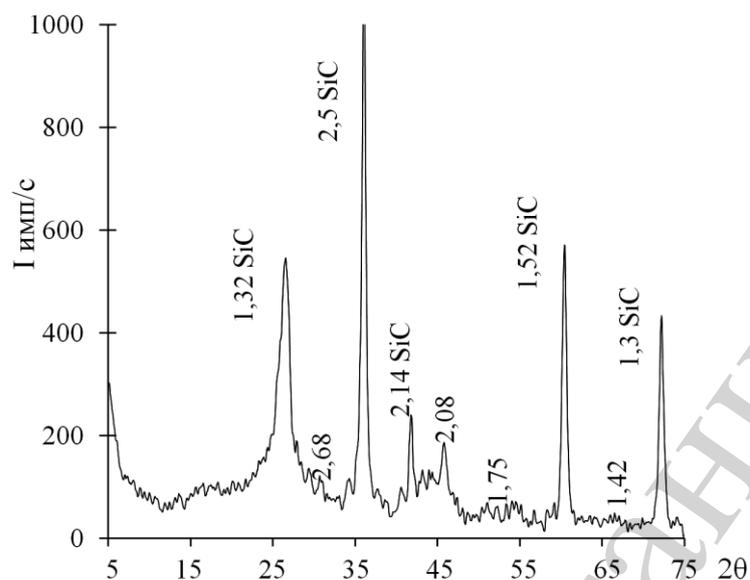


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов пиролиза рисовой шелухи после экстракционной обработки

Для оценки размера частиц порошка карбида кремния была получена микрофотография, представленная на рис. 6.

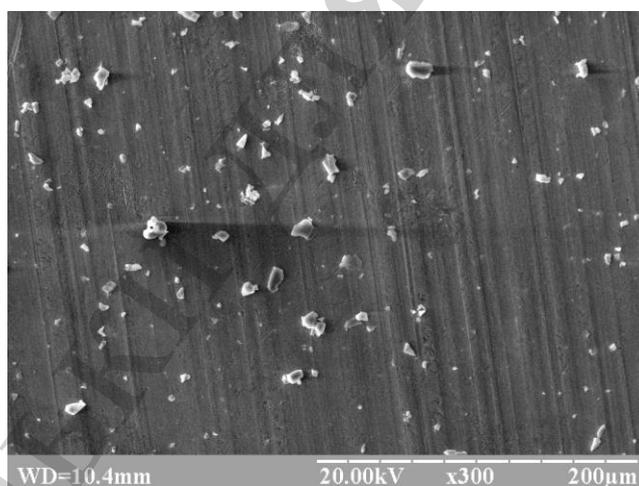


Рис. 6. Микрофотография порошка карбида кремния

Порошок карбида кремния, синтезированный из рисовой шелухи, представляет собой полидисперсную смесь с размерами частиц от одного до двадцати микрометров. Насыпная плотность порошка составляет 215–225 кг/м³.

5. 2. Расчет констант скорости и энергии активации экстракционной обработки рисовой шелухи.

Для прогнозирования синтеза карбида кремния заданной чистоты необходимо установить кинетические параметры процесса экстракционной обра-

ботки рисовой шелухи. При условии, что процесс экстракции подчиняется псевдо первому порядку, временная зависимость степени экстракции может быть представлена уравнением:

$$-\ln(1 - \alpha) = k\tau, \quad (3)$$

где k – константа скорости, с^{-1} ; τ – время процесса.

Графические зависимости, построенные по уравнению (3) для первого участка кривых рис. 3, представляют собой прямые линии (рис. 7). Следовательно, допущение о псевдо первом порядке процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи является адекватным экспериментальным данным. Тангенс угла наклона линий равен константам скорости процесса экстракции.

Аналогичные зависимости получены и для второго участка кривых рис. 3. Построенные в полулогарифмических координатах зависимости представляют собой прямые линии (рис. 8), тангенс угла наклона которых равен константам скорости экстракции при соответствующих температурах процесса.

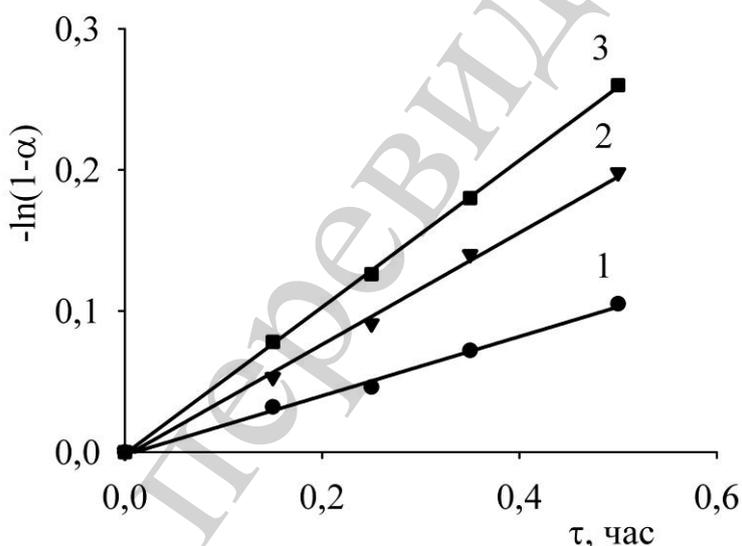


Рис. 7. Первый участок временной зависимости степени экстракции целлюлозы из рисовой шелухи, представленной в полулогарифмических координатах, при температуре, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 100

Для определения энергии активации экстракции целлюлозы из рисовой шелухи воспользуемся уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где k – константа скорости; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

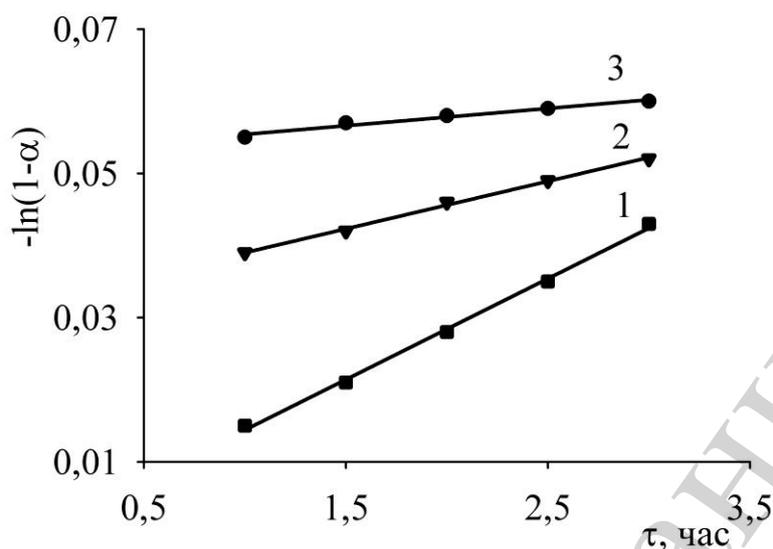


Рис. 8. Второй участок временной зависимости степени экстракции целлюлозы из рисовой шелухи, представленной в полулогарифмических координатах, при температуре, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 100

При логарифмировании выражения (4) получим зависимость вида $\ln(k) = f(1/T)$. Энергию активации процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи находим из тангенса угла наклона соответствующих прямых линий (рис. 9).

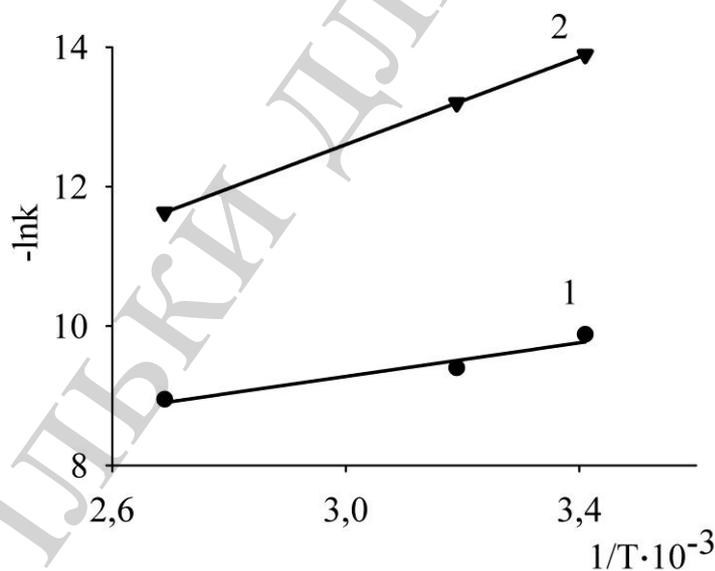


Рис. 9. Зависимости константы скорости экстракции от температуры в аррениусовских координатах, построенные для: 1 – первого участка кривых рис. 3; 2 – второго участка кривых рис. 3

Рассчитанные кинетические параметры приведены в табл. 3.

Как видно из полученных значений, энергия активации процесса экстракции, проводимого в период времени 0,5–3 часа более, чем в два раза выше

энергии активации процесса в начальный период времени. Это приводит к существенному снижению скорости экстракции после 30 минут проведения процесса. Следует отметить, что в первом периоде процесса достигается достаточно высокая степень экстракции. Повышение температуры до 100 °С приводит к тому, что степень экстракции в этот период времени достигает практически максимального значения.

Таблица 3

Кинетические параметры процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи

Температура, °С	Первый участок временной зависимости		Второй участок временной зависимости	
	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	E, кДж/моль	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	E, кДж/моль
20	5,12	10,75	0,09	26,10
40	8,7		0,19	
100	12,9		0,89	

6. Обсуждение результатов исследования кинетики экстракционной обработки рисовой шелухи при получении карбида кремния

Использование рисовой шелухи в качестве сырья для получения карбида кремния представляется весьма перспективным как с точки зрения утилизации отходов рисового производства, так и ввиду возможности гибкого регулирования параметров соответствующей технологии. Добиться повышения чистоты получаемого продукта можно путем предварительной очистки сырья от избыточного количества углерода.

Выбор экстрагента для очистки рисовой шелухи от целлюлозы показал (рис. 1), что оптимальным для обеспечения максимальной степени извлечения оказался экстрагент, состоящий из 10 % (масс.) серной кислоты и 15 % (масс.) уксусной кислоты. Вместе с тем, наличие в рисовой шелухе соединений металлов затрудняет получение чистого карбида кремния, поэтому необходимым является извлечение их из исходного сырья. Использование в качестве экстрагента смеси кислот позволило перевести труднорастворимые формы примесей металлов в водорастворимые соли и отделить их от рисовой шелухи. Как видно из табл. 2, остаточное содержание металлов в сырье пренебрежимо мало. Сообщения о кислотной очистке рисовой шелухи от примесей металлов при использовании соляной кислоты имеются в работе [11]. Удаление же избыточного углерода из исходного сырья путем экстракции, предложенное в настоящей работе, является инновационным.

Для установления технологических параметров проведения экстракционной очистки рисовой шелухи от целлюлозы необходимы эмпирические данные по кинетике протекания этого процесса. Временные зависимости степени экстракции целлюлозы при различных температурах показали (рис. 2), что экстракционный процесс протекает с различной скоростью в начальный момент и по истечении 30 минут. Рассчитанные константы скорости позволяют прогнозировать время проведения экстракции при заданной температуре для достижения необходимой степени экстракции целлюлозы.

Из рис. 4 видно, что стехиометрическое соотношение диоксида кремния и углерода (пунктирная линия) в реакции синтеза карбида кремния (2) достигается при проведении процесса экстракции при 100 °С. В то же время, подготовленное таким образом сырье перед термообработкой не обеспечило полного превращения диоксида кремния в карбид кремния. Размытое гало рентгеноаморфной фазы, которое может отвечать аморфному диоксиду кремния, свидетельствует о том, что количество извлеченной в результате экстракции целлюлозы оказалось больше необходимого. Следовательно, при получении чистого карбида кремния из рисовой шелухи в зависимости от условий проведения пиролиза необходимое соотношение SiO₂:C может отличаться от стехиометрического.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по кинетике экстракционного извлечения целлюлозы из рисовой шелухи, и соответствующие константы скорости позволяют определить время экстракции с требуемой степенью извлечения в практических технологических условиях.

7. Выводы

1. Показано, что использование в качестве экстрагента раствора, содержащего 10 % (масс.) серной кислоты и 15 % (масс.) уксусной кислоты, позволяет обеспечить очистку рисовой шелухи от примесей соединений металлов. Предложенный экстрагент обеспечивает извлечение углеродсодержащих компонентов до 25 % от исходной массы образцов. Показано, что увеличение температуры экстракции от 20 до 100 °С приводит к повышению эффективности процесса в два раза. Установлено, что временные характеристики процесса экстракции имеют две области. Первая область соответствует времени процесса от 0 до 30 минут. Вторая область экстракции соответствует времени проведения процесса от 30 минут до 3 часов.

2. Установлены кинетические параметры процесса экстракции, которые соответствуют двум областям временной зависимости. Энергия активации экстракции в первом периоде составляет 10,75 кДж/моль, во втором периоде значение энергии активации составляет 26,10 кДж/моль. Константа скорости экстракции возрастает с увеличением температуры. При увеличении температуры от 20 до 100 °С константа скорости в первом периоде увеличивается от $5,12 \cdot 10^{-5}$ до $12,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Во втором периоде это изменение составляет от $0,09 \cdot 10^{-5}$ до $0,89 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Показано, что карбид кремния, синтезированный из рисовой шелухи после ее экстракционной обработки, представляет собой кристаллический материал с размером частиц от 1 до 20 микрометров.

Литература

1. Neudeck, P. G., Meredith, R. D., Chen, L., Spry, D. J., Nakley, L. M., Hunter, G. W. (2016). Prolonged silicon carbide integrated circuit operation in Venus surface atmospheric conditions. *AIP Advances*, 6 (12), 125119. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4973429>

2. Ou, H., Ou, Y., Argyraki, A., Schimmel, S., Kaiser, M., Wellmann, P. et al. (2014). Advances in wide bandgap SiC for optoelectronics. *The European Physical Journal B*, 87 (3). doi: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2014-41100-0>
3. Anisimov, A. N., Simin, D., Soltamov, V. A., Lebedev, S. P., Baranov, P. G., Astakhov, G. V., Dyakonov, V. (2016). Optical thermometry based on level anticrossing in silicon carbide. *Scientific Reports*, 6 (1). doi: <https://doi.org/10.1038/srep33301>
4. Chen, D., Wong, S. P., Yang, S., Mo, D. (2003). Composition, structure and optical properties of SiC buried layer formed by high dose carbon implantation into Si using metal vapor vacuum arc ion source. *Thin Solid Films*, 426 (1-2), 1–7. doi: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)01298-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)01298-1)
5. Tablero, C. (2013). Optoelectronic Application of the 3C-Silicon Carbide with Substitutional VIII-Group Atoms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (42), 21949–21954. doi: <https://doi.org/10.1021/jp4074015>
6. Xu, C., Xu, C., Han, F., Zhang, F., Wei, W., Zhong, Z., Xing, W. (2018). Fabrication of high performance macroporous tubular silicon carbide gas filters by extrusion method. *Ceramics International*, 44 (15), 17792–17799. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.247>
7. D’Elia, R., Bernhart, G., Hijlkema, J., Cutard, T. (2016). Experimental analysis of SiC-based refractory concrete in hybrid rocket nozzles. *Acta Astronautica*, 126, 168–177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.04.034>
8. Saddow, S. E. (2012). *Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications*. Elsevier, 495. doi: <https://doi.org/10.1016/c2010-0-67866-7>
9. Маланчук, В. А., Астапенко, Е. А., Чепурный, Ю. В., Жуковцева, Е. И. (2013). Экспериментальное исследование возможности применения новых композитных материалов в челюстно-лицевой хирургии. *Современная медицина: Актуальные вопросы*, 23, 92–102.
10. Matizamhuka, W. R. (2019). Gas transport mechanisms and the behaviour of impurities in the Acheson furnace for the production of silicon carbide. *Heliyon*, 5 (4), e01535. doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535>
11. Makornpan, C., Mongkolkachit, C., Wanakitti, S., Wasanapiarnpong, T. (2014). Fabrication of Silicon Carbide from Rice Husk by Carbothermal-Reduction and In Situ Reaction Bonding Technique. *Key Engineering Materials*, 608, 235–240. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.608.235>
12. Shariatmadar Tehrani, F., Fakhredin, M., Tafreshi, M. J. (2019). The optical properties of silicon carbide thin films prepared by HWCVD from pure silane and methane under various total gas partial pressure. *Materials Research Express*, 6 (8), 086469. doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2843>

13. Ezdin, B. S., Yatsenko, D. A., Kalyada, V. V., Ichshenko, A. B., Zarvin, A. E., Nikiforov, A. A., Snytnikov, P. V. (2020). Pyrolysis of a mixture of monosilane and alkanes in a compression reactor to produce nanodispersed silicon carbide. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122642. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122642>
14. Silicon Carbide: Synthesis and Properties (2011). InTech. doi: <https://doi.org/10.5772/15736>
15. Rodriguez-Lugo, V., Rubio, E., Gomez, I., Torres-Martinez, L., Castano, V. M. (2002). Synthesis of silicon carbide from rice husk. *International Journal of Environment and Pollution*, 18 (4), 378. doi: <https://doi.org/10.1504/ijep.2002.003734>
16. Ahmad, K. (2014). Optimising the Yield of Silicon Carbide Synthesised from Indigenous Biomass Husk using Different Catalysts. *Journal of Material Science & Engineering*, 03 (03). doi: <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000147>
17. Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 93–99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>
18. Rosa, S. M. L., Rehman, N., de Miranda, M. I. G., Nachtigall, S. M. B., Bica, C. I. D. (2012). Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, 87 (2), 1131–1138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.084>
19. Shukla, S. K., Sagar, Naman, Deepika, Sundaram, Prateeksha et. al. (2015). Extraction of Cellulose Micro Sheets from Rice Husk: A Scalable Chemical Approach. *DU Journal of Undergraduate Research and Innovation*, 1 (3), 187–194.
20. Oliveira, J. P. de, Bruni, G. P., Lima, K. O., Halal, S. L. M. E., Rosa, G. S. da, Dias, A. R. G., Zavareze, E. da R. (2017). Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. *Food Chemistry*, 221, 153–160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.048>
21. Kalapathy, U. (2000). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 73 (3), 257–262. doi: [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00127-3](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00127-3)
22. Никитин, В. М., Оболенская, А. В., Щеголев, В. П. (1978). Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 368.
23. Gridneva, T., Kravchenko, A., Barsky, V., Gurevina, N. (2016). Obtaining of High Purity Amorphous Silicon Dioxide from Rice Husk. *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4), 499–505. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.499>