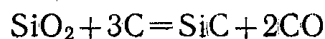


ВЛИЯНИЕ КРУПНОСТИ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. В. ШВЕЦОВ, В. М. ВИТЮГИН, В. И. КОСИНЦЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры процессов, аппаратов
и кибернетики химических производств ХТФ)

Для гетерогенной реакции



скорость процесса описывается в общем случае уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = K \cdot l \frac{E}{RT} \cdot f(x) \cdot F_p,$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — масса прореагировавшего компонента в единицу времени;

K — константа скорости реакции;

E — кажущаяся энергия активации;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

$f(x)$ — функция концентрации газовой фазы;

F_p — реакционная поверхность твердой фазы.

Если лимитирующей стадией является скорость испарения SiO_2 , то последняя зависит как от температуры реакции, так и от величины удельной поверхности кварцевых зерен, то есть от их крупности. Это играет важную роль в технологическом процессе получения карбида кремния. Процесс происходит с наибольшей эффективностью в том случае, когда пары кремнезема успевают полностью усваиваться углеродистым материалом.

При температурах выше 1400°C упругость паров кремнезема становится заметной, и между парами SiO_2 и твердым углеродом начинается химическое взаимодействие. По интенсивности выделения окиси углерода можно судить о скорости реакции карбидообразования, которая, в свою очередь, зависит от скорости испарения SiO_2 .

Ташлинские пески, находящие применение в практике производства технического карборунда, обладают рядом недостатков [1]. Высокая дисперсность песков не позволяет проводить технологический процесс с наибольшей эффективностью [2]. Для улучшения технологии получения карбида кремния с применением ташлинских песков был предложен метод двухслойной грануляции шихты. Промышленные испытания показали, что эта мера является достаточно действенной [3].

Сущность двухслойной грануляции состоит в превращении отдельных кварцевых частиц при добавке связующего вещества (сульфитно-спиртовой барды) в агрегаты-ядра гранул, которые покрываются слоем углеродистого материала. В ходе печного процесса получения карбида кремния ядра гранул спекаются в отдельные корольки и ведут

себя подобно монолитным кварцевым зернам. Углеродистая оболочка разобщает кварцевые ядра и препятствует их спеканию между собой, обеспечивая тем самым устойчивую и равномерную газопроводность шихты.

В настоящей работе приводятся результаты сравнительного исследования кинетики карбидообразования в шихтах с различной крупностью кремнезема, в том числе и для гранулированной шихты.

Пробу, содержащую 6 г кварцита и 3,6 г нефтекокса, тщательно перемешивали и помещали в кварцевую пробирку диаметром 20 мм. Чтобы обеспечить полное поглощение паров двуокиси кремния, сверху пробу дополнительно присыпали небольшим количеством нефтекокса. Выделяющийся газ собирали в газометр, наполненный насыщенным раствором поваренной соли. Количество газа измеряли по вытесненному объему раствора. Были исследованы отдельные фракции кварцевых отходов Глуховещкого каолинового комбината (0—0,5; 0,5—1 и 1—2 мм), ташлинский песок крупностью менее 0,5 мм, а также двухслойные кварцево-углеродистые гранулы в виде цилиндров диаметром 3 и высотой 2—3 мм, приготовленные из ташлинского песка. Крупность углеродистого материала во всех пробах составляла 0—0,5 мм. Пробы нагревали при температурах 1460, 1500, 1540 и 1580° С.

Исследования показали, что при постоянной температуре скорость газовыделения для всех проб, в том числе и в гранулированной шихте (рис. 1), в течение первых 30—40 мин. оставалась постоянной, а затем постепенно снижалась. С повышением температуры скорость газовой-

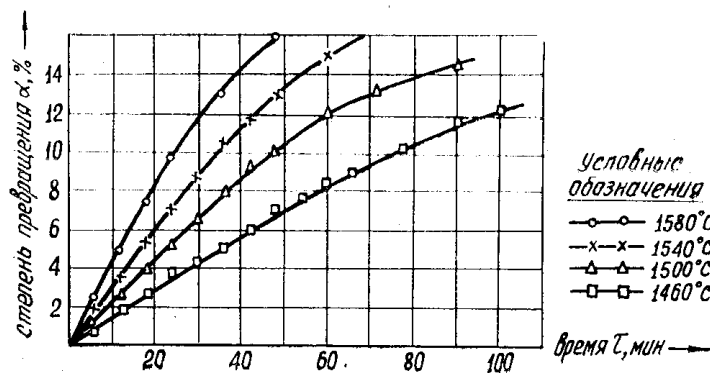


Рис. 1. Зависимость степени превращения углерода в окись в пробе, содержащей гранулы

деления увеличивалась. Так, в пробе с ташлинским песком при 1460° С в период постоянной скорости в течение первых 10 мин. выделялось около 15 мл газа, а при 1580° С — 60—70 мл. Аналогичные результаты получены для глуховещких кварцитов крупностью 0—0,5 мм. В пробах, содержащих фракции кварцита 0,5—1 и 1—2 мм, количество окиси углерода, выделившееся за 10 мин., составило: в первом случае 50—60 мл при 1460° С и около 220 мл при 1580° С, во втором случае — 40—45 и 160—180 мл соответственно. С увеличением крупности кварцита — более 2 мм — скорость газовыделения падала. В пробах, содержащих гранулы, количество газа составляло 70 мл при 1460° С и 200 мл при 1580° С за 10 мин.

Константу скорости реакции рассчитывали по уравнению Казеева — Ерофеева [4]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n},$$

где α — степень превращения вещества по любому компоненту в долях единицы;

e — основание натурального логарифма;
 K — константа скорости реакции в 1/мин.;
 τ — время, соответствующее данной степени превращения;
 n — порядок реакции.

Дважды прологарифмировав уравнение Казеева — Ерофеева, получаем уравнение прямой линии

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \lg \tau + \lg K.$$

Построив график зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ — $\lg \tau$, можно найти величину $\lg K$.

Для определения энергии активации использовали уравнение

$$\lg K = \frac{E}{2,3RT} = \frac{E}{4,575T},$$

где E — энергия активации, кал/моль;

R — газовая постоянная, кал;

T — абсолютная температура, ° К.

В качестве примера в табл. 1 и на рис. 1, 2 и 3 приведены результаты расчета константы скорости реакции энергии активации для про-

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных данных процесса карбидообразования по уравнению Казеева — Ерофеева

α , дол. едн.	$-\lg[1-\alpha]$	1580°C		1540°C		1500°C		1460°C	
		τ , мин	$\lg \tau$	τ , мин	$\lg \tau$	τ , мин	$\lg \tau$	τ , мин	$\lg \tau$
0,01	2,39	2,0	0,301	3,0	0,477	5,0	0,699	7,0	0,845
0,02	2,05	4,0	0,602	6,0	0,778	9,0	0,954	13,0	1,114
0,03	1,89	6,5	0,812	9,5	0,977	14,0	1,146	20,0	1,301
0,04	1,75	9,0	0,954	12,5	1,096	18,0	1,255	27,0	1,431
0,05	1,68	11	1,041	16,0	1,204	22,5	1,352	34,0	1,531
0,075	1,44	15	1,126	24,0	1,380	33,5	1,525	52,0	1,716
0,10	1,34	24,5	1,389	34,0	1,531	47,0	1,672	75,0	1,875
0,125	1,28	31,5	1,495	45,0	1,653	63,5	1,803	102	2,008
0,15	1,22	41,5	1,618	57,5	1,700	88,0	1,944	—	—

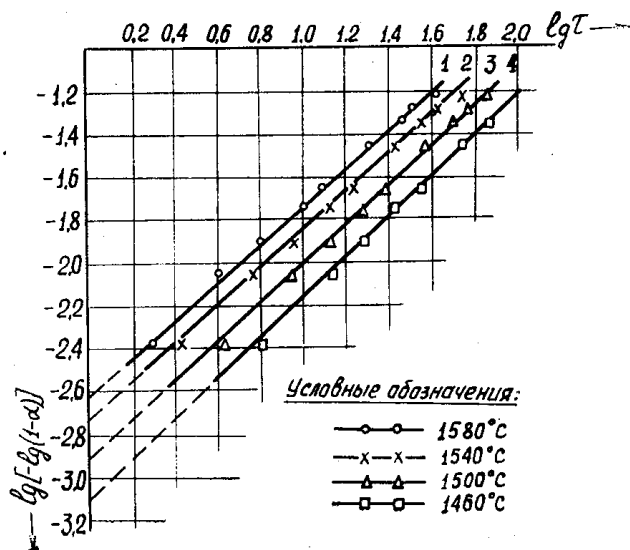


Рис. 2. Зависимость величины $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$. Проба содержит гранулы

бы, содержащей двухслойные кварцево-углеродистые гранулы. Для остальных проб приведены конечные результаты (табл. 2).

Как видно из табл. 2, константа скорости оказывается минимальной для пробы, содержащей кварцевый песок крупностью менее 0,5 мм. Несмотря на высокую удельную поверхность, скорость испарения кремнезема незначительна, что можно объяснить спеканием массы материала в сплошной монолит. В случае гранулированной шихты спекание кварцевых частиц происходит изолированно, поэтому спекшиеся ядра гранул ведут себя как отдельные крупные зерна.

Исследования показали, что с точки зрения испарения кремнезё-

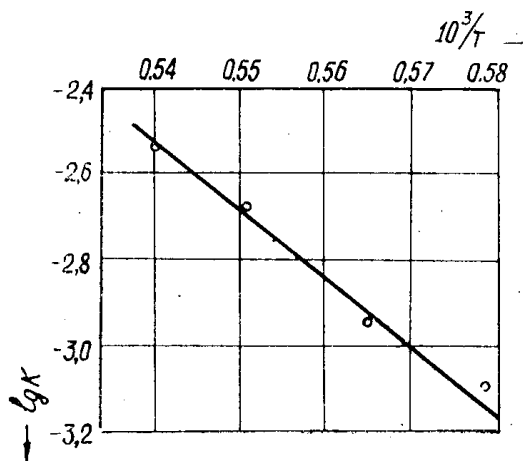


Рис. 3. График зависимости $\lg K - 10^3/T$ для гранулированной шихты

Таблица 2

Константы скорости и кажущаяся энергия активации реакции
 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{SiC}$, полученные обработкой данных по уравнению
 Казеева — Ерофеева

Размер зерен кварцита, мм					
Температура, °C		0—0,5	0,5—1	1—2	Гранулы
$K \cdot 10^3, 1/\text{мин}$	1580	0,91	4,0	2,34	2,40
	1540	0,49	2,76	1,55	1,96
	1500	0,26	1,32	0,91	1,23
	1460	0,18	0,65	0,53	0,80
$E, \text{ кал/моль}$		88000	91000	87000	73000

ма двухслойные кварцево-углеродистые гранулы и фракция кварцита 1—2 мм примерно равноценны.

Значение кажущейся энергии активации для материалов различной крупности одинаково и составляет 87—91 ккал/моль. Некоторое расхождение в значении E лежит в пределах ошибки опыта. Для гранулированного материала наблюдается некоторое снижение энергии активации. По-видимому, высокодисперсный углерод, образующийся при пиролизе связующего вещества, взаимодействует с твердым кремнезёмом. Это взаимодействие в твердой фазе начинается при более низких температурах.

Выводы

1. Исследована кинетика испарения кремнезёма в пробах различного гранулометрического состава. Показано, что скорость испарения

кремнезёма из гранул и фракции кварцита 1—2 мм примерно одинакова.

2. Кинетика процесса взаимодействия парообразного кремнезёма с твердым углеродом удовлетворительно описывается уравнением Казеева — Ерофеева.

3. Кажущаяся энергия активации лежит в пределах 73—91 ккал/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области реагирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Кац. Абразивы, 3, 1970, стр. 5.
 2. В. А. Рыбаков, В. В. Карлин, В. М. Витюгин, В. А. Прохорович. Абразивы, 5, 1963, стр. 1.
 3. В. М. Витюгин, В. В. Швецов, В. В. Карлин и др. Абразивы, 1, 1968, стр. 3.
 4. В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1968.
-