

УДК 544-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ДОБАВОК NaCl НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АЧЕСОНА

© 2024 г. В. Б. Щербакова¹, *, П. С. Гринчук¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. Петруся Бровки, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: shch@hmti.ac.by

Поступила в редакцию 05.01.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

С помощью термодинамического моделирования изучено образование соединений, включающих примеси, характерные для сырья, используемого в процессе Ачесона. Показано, что на выход карбида кремния в процессе Ачесона существенное влияние оказывает содержание влаги и серы в коксе. Определена последовательность газификации элементов из реакционной смеси при нагревании. Показано, что хлорид натрия существенно влияет на состояние металлических примесей, способствуя газификации алюминия, магния и кальция. Оценена концентрация летучего хлорида кремния, образующегося в присутствии хлорида натрия.

Ключевые слова: процесс Ачесона, карбид кремния, примеси, термодинамические расчеты, хлорид натрия

DOI: 10.31857/S0002337X24030069, EDN: LKYKWS

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Ачесона в настоящее время является основным промышленным методом производства технического карбида кремния [1]. Основным сырьем для этого процесса являются кварцевый песок и нефтяной кокс. Существует большое количество информации, иногда противоречивой, о термодинамике и кинетике карботермического восстановления кремнезема [2–5]. В большинстве работ предполагается, что процесс протекает через образование газообразного монооксида кремния SiO (г.), который далее взаимодействует с нефтекоксом. Этим объясняется характерная морфология карбидокремневых частиц, которая повторяет размер и форму частиц углерода [6]. Отмечается, однако, почти полное отсутствие исследований превращений примесных соединений и их влияния на состав конечной реакционной смеси. Существуют лабораторные установки, моделирующие процесс Ачесона и позволяющие изучить распределение температуры внутри зерна [7–9]. Особенностью процесса Ачесона является большой градиент температур, поэтому дополнительно разрабаты-

ваются новые методы определения температур зерна [10]. Еще одной характерной особенностью этого промышленного процесса является наличие значительного содержания примесей в целевом продукте, вплоть до нескольких процентов. В то же время для многих областей применения карбида кремния минимизация массовой доли примесей является важным условием достижения высокого качества. Среди примесей в кварцевом песке преобладают оксиды Fe, Al, Ca и Mg, сера и вода содержатся в коксе. Содержание и состав примесей различаются для разных месторождений кварцевого песка, в некоторых случаях присутствует диоксид титана [11]. В получаемом карбиде кремния могут содержаться также алюминий, никель и ванадий, что, предположительно, является результатом загрязнения порошка в процессе его измельчения и фракционирования [12].

В центре реакционной смеси температура при синтезе может достигать 3000°C [13], что обеспечивает условия для многочисленных химических реакций, влияющих на образование, перераспределение и унос примесей в получаемом карбиде кремния. Согласно сложившейся

технологической практике, для получения более чистого, “зеленого”, карбида кремния в реакционную шихту добавляют несколько процентов хлорида натрия [14]; эта методика была разработана эмпирически. Обычно предполагается, что хлорид натрия облегчает переход атомов металлов в газовую фазу [15, 16]. Однако описание протекающих процессов, уточнение температурных диапазонов удаления каждого из примесных веществ, а также результат изучения их влияния на выход карбида кремния до сих пор отсутствуют.

Понимание механизма очистки продукта представляет значительный интерес. Термодинамический расчет состава равновесной смеси может служить инструментом для решения этой проблемы. Методы термодинамического моделирования широко используются при описании различных промышленных процессов, помогая оптимизировать процесс и определить роль каждого из веществ в смеси [17, 18]. С помощью анализа термодинамических равновесий описаны процессы карботермического восстановления в многокомпонентных оксидных системах [19].

Целью данной работы было определение наиболее стабильных соединений Al, Fe, Ca, Mg, S и H в условиях карботермического восстановления кремнезема с добавлением и без добавления хлорида натрия (7 мас. %) в печах Ачесона и изучение влияния примесей и NaCl на выход SiC.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамическое моделирование (ТМ) проводили с использованием программы HSC Chemistry 6.0. Термодинамические базы данных (ТБД), используемые этой программой, содержат термодинамические и физические свойства более 36 000 веществ. При необходимости расширения температурного интервала выполняется экстраполяция Крисса–Коббла. В данной программе используется метод минимизации энергии Гиббса, который заключается в расчете химического состава равновесной смеси, имеющей минимум свободной энергии при заданных условиях (температуре, давлении и начальном составе реакционной шихты) [20]. Другой особенностью этой программы является то, что в результатах расчета не указывается соотношение жидкой и твердой фаз, а только конденсированное и газообразное состояния вещества. Кроме того, результаты ТМ на основе имеющихся ТБД часто включают множество полиморфных и аллотропных модификаций возможных продук-

тов. Следовательно, в процессе ТМ необходимо выбрать те вещества, которые могут присутствовать в конечной смеси, используя базовые знания о том, что может образоваться в реакционной системе, а что не может из-за кинетических и иных ограничений. HSC Chemistry 6.0 очень чувствительна к такому выбору и требует указания, среди прочего, вероятных кристаллических модификаций. Для первичного ТМ предполагалось, что в смеси продуктов могут присутствовать все возможные соединения, включающие элементы, содержащиеся в исходных веществах.

Ранее с использованием данного метода было установлено, что диапазон температур, в котором происходит синтез карбида кремния, составляет от 1500° до 2500°C, при повышении температуры происходит разложение карбида кремния на простые вещества. Образование дополнительного графита в области, прилегающей к сердцевине, часто сопровождается промышленный процесс синтеза SiC, поэтому в данной работе будут рассмотрены температуры от 1000° до 3000°C.

Целесообразно выполнить расчеты и оценки влияния примесей для конкретного производства. Крупнейший производитель SiC в Европе – Волжский абразивный завод. По данным [1], на этом предприятии используются пески высшего сорта Орловского месторождения, в которых содержится до 0.1% Fe₂O₃, CaO и MgO, 0.2% Al₂O₃. Нефтяной кокс включает до 5 мас. % S и может иметь влажность до 5–9%. Эти данные использованы как исходные для моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам моделирования, в отсутствие хлорида натрия основной формой алюминия в продуктах синтеза является его оксид при низких температурах (до 2000°C) или газообразное простое вещество (при более высоких температурах). Железо же присутствует в виде простого вещества или силицида при низких температурах (до 2500°C) и в виде газообразного простого вещества при более высоких температурах (рис. 1а).

В условиях процесса Ачесона кальций и магний, находящиеся в группе ПА, образуют силикаты при температуре от 1000 до 2000°C, при повышении температуры кальций образует карбид и в дальнейшем (при $t > 2600^\circ\text{C}$) переходит в простое вещество. Магний в свою очередь не образует устойчивого карбида и уже при 1750°C

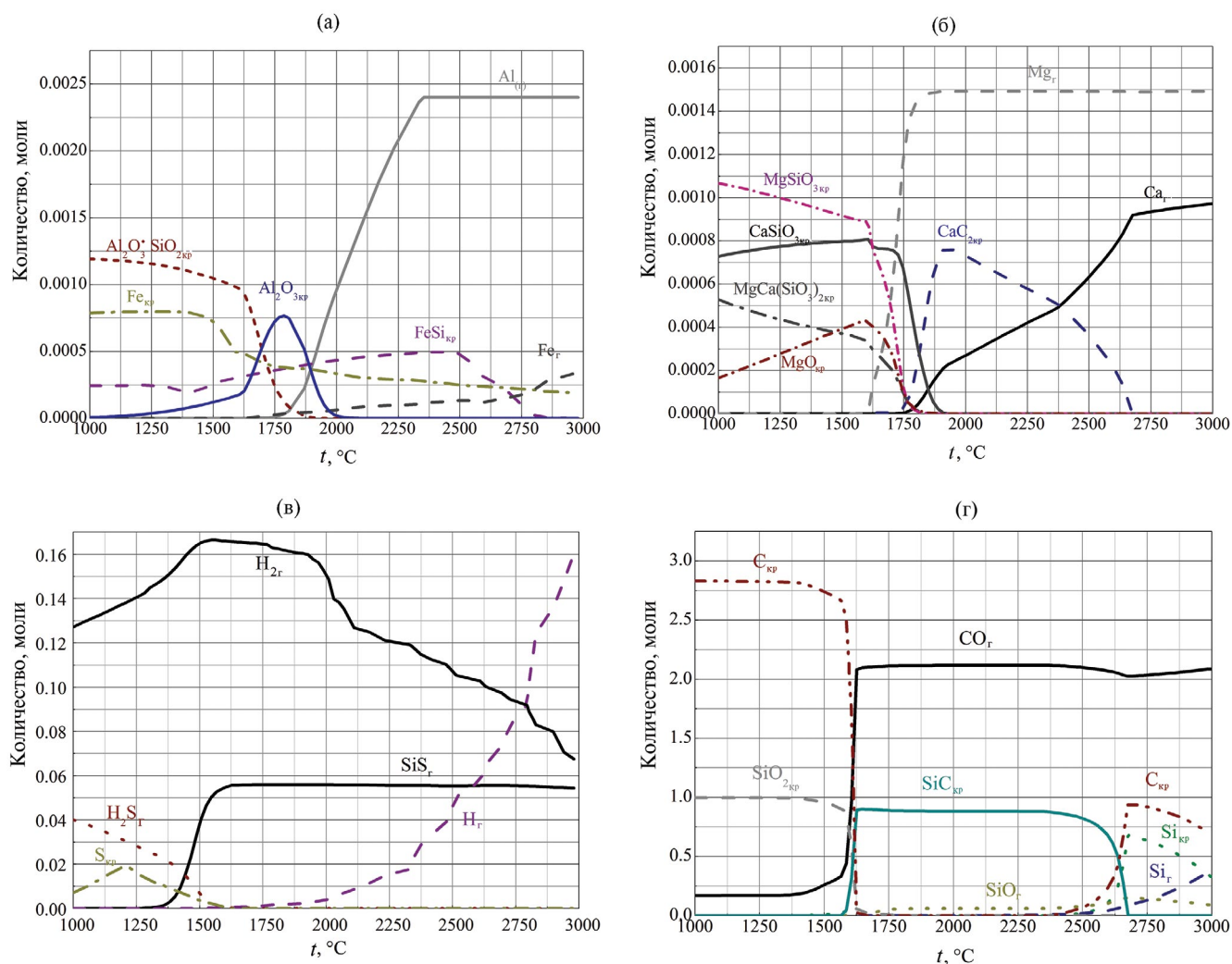
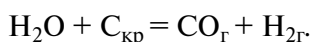


Рис. 1. Расчетное содержание соединений алюминия и железа (а), магния и кальция (б), серы и водорода (в), углерода и кремния (г) в продуктах реакции карботермического восстановления кремнезема в зависимости от температуры.

полностью восстанавливается до газообразного простого вещества (рис. 1б).

Подавляющее большинство атомов водорода в смеси, присутствующих изначально в воде, участвуют в образовании сероводорода, наличие которого подтверждается на практике органолептически, и газообразного водорода. Сера же образует сульфид кремния, сероводород или переходит в элементарную серу (рис. 1в). Как можно видеть по результатам моделирования (рис. 1г), количество SiC сохраняется на уровне 0.9 моля при температурах ниже 2500°C, что соответствует выходу 90% от расчетного и связано с частичным расходом углерода на реакцию с водой при температуре выше 500°C:



Это подтверждается как высоким содержанием водорода в газовой фазе, так и присутствием угарного газа при температурах ниже 1500°C. Можно высказать предположение, что максимальное влияние на выход карбида кремния среди всех примесей оказывает вода, присутствующая в коксе.

С целью экспериментального подтверждения соответствия термодинамической модели реальному процессу был проведен химический анализ графита, образовавшегося при разложении карбида кремния (что подтверждается высокой концентрацией оксида кремния) на одном из крупных предприятий (табл. 1).

Результаты анализа показывают, что наиболее трудноудаляемой примесью является оксид кальция (его содержание в графите соответствует

Таблица 1. Химический состав графита после синтеза

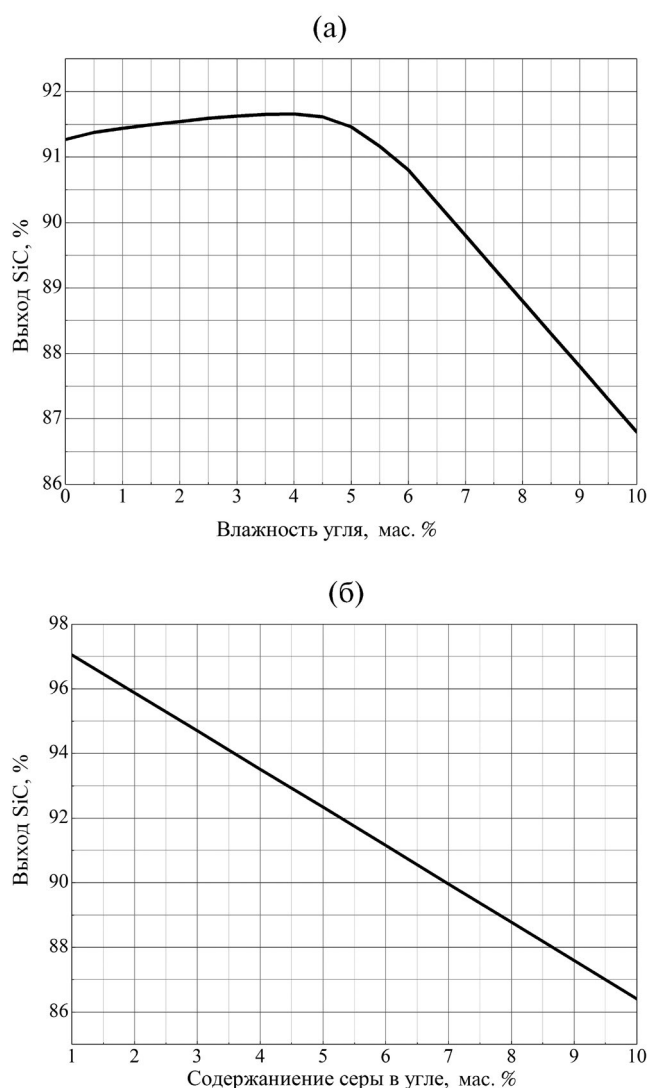
Компонент	Содержание, мас. %
SiO ₂	2.76
CaO	0.16
Fe ₂ O ₃	0.022
Al ₂ O ₃	0.012
S	0.15

содержанию в исходном кварцевом песке). Следует отметить, что степень удаления алюминия составляет 90%, а железа – 63%. При этом в составе графита выявлены только следовые количества магния. Степень удаления серы также составляет около 90%. Необходимо подчеркнуть, что данный образец выбран из высокотемпературной области и, следовательно, подвергся воздействию температур не менее 2000°C. Однако даже с учетом этого удаление магния протекает с меньшими затруднениями, чем удаление других примесных атомов. Увеличение концентрации кальция может быть связано с образованием тугоплавкого карбида кальция, который концентрируется с большого объема исходной шихты в графите. Экспериментальные данные подтверждают рассчитанную последовательность удаления примесей (помимо кальция, железо также медленно переходит в газовую фазу), что говорит о разумности предложенной модели.

Для оценки влияния содержания примесей, содержащихся в коксе, на выход целевого продукта варьировали влажность кокса и содержание серы от 0 до 10% при фиксировании одного из параметров: на уровне 5% для серы и 9% для воды. Моделирование проводилось для смеси при температуре 2000°C.

Максимальный выход наблюдается при влажности от 0 до 4%, в дальнейшем происходит резкое падение содержания карбида кремния в смеси. Это связано, по-видимому, с расходом углерода по вышеприведенному механизму (рис. 2а). Расчеты полностью согласуются с методикой, представленной в [1], где указана необходимость предварительной сушки нефтекокса до содержания воды 3–4%, однако в литературе отсутствует обоснование данного эмпирического факта. Увеличение массовой доли серы приводит к монотонному снижению выхода карборунда, что, очевидно, объясняется увеличением содержания SiS_r в системе (рис. 2б).

При производстве более чистого, “зеленого”, карбида кремния рекомендуется ввести в

**Рис. 2.** Влияние содержания воды (а), серы (б) на выход карбида кремния при температуре 2000°C.

реакционную смесь 7 мас. % хлорида натрия [8]. В моделировании рассмотрено влияние этой добавки на состав продуктов.

Присутствие хлорид-ионов в реакционной смеси приводит к образованию летучих хлоридов алюминия и кальция, что смещает процесс их удаления в газовую фазу в область более низких температур. Так, например, примеси оксида алюминия обуславливают темный цвет “черного” карбида кремния, а 7 мас. % хлорида натрия переводит 94% алюминия в газовую фазу при температуре 1800°C, что на 500°C ниже, чем в отсутствие хлорида натрия. Аналогично облегчается перевод в газовую фазу соединений кальция, при этом полное его удаление в газовую фазу в отсутствие хлорида натрия наблюдается

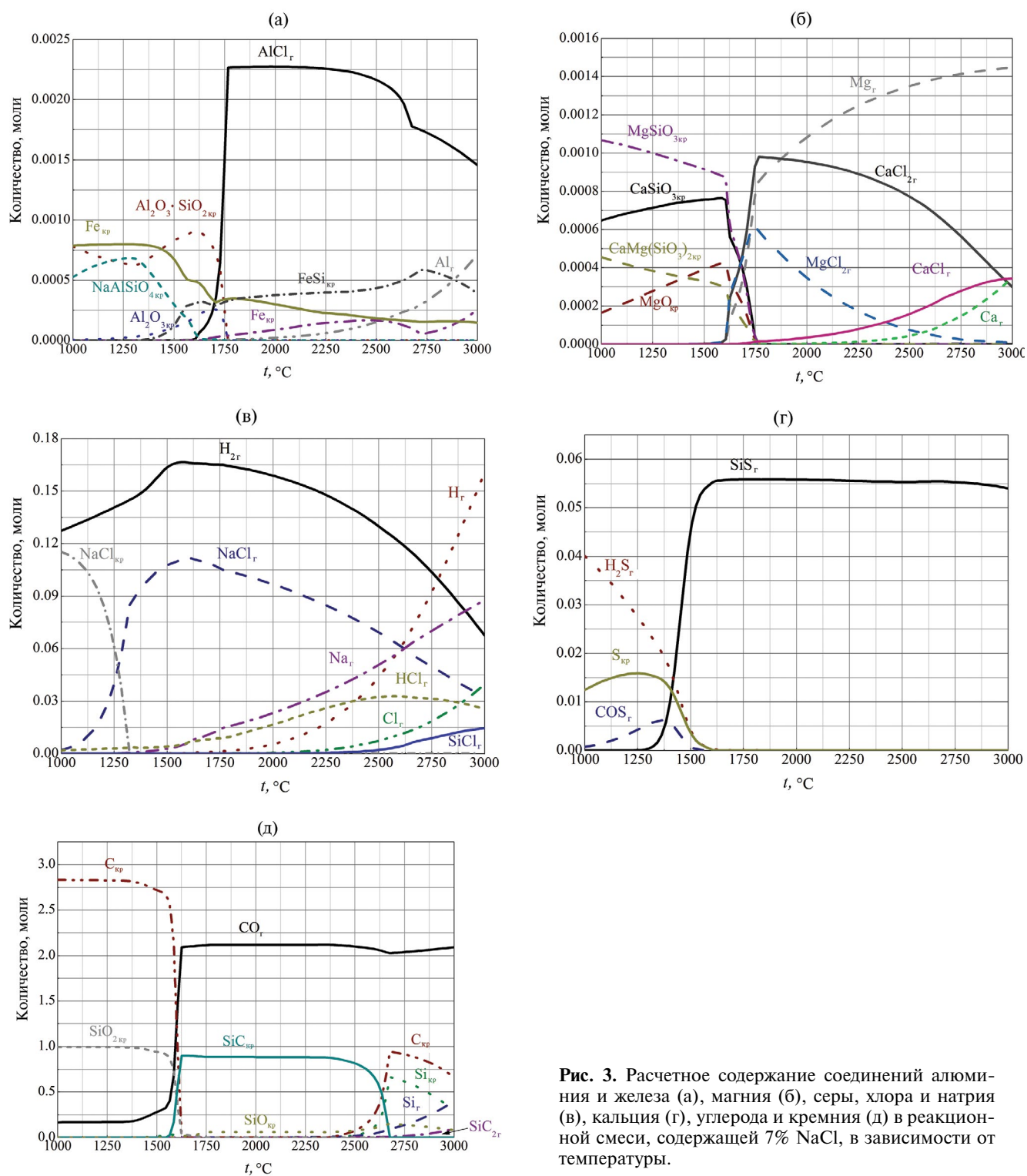


Рис. 3. Расчетное содержание соединений алюминия и железа (а), магния (б), серы, хлора и натрия (в), кальция (г), углерода и кремния (д) в реакционной смеси, содержащей 7% NaCl, в зависимости от температуры.

только при 3000°C. Образование $MgCl_{2r}$ приводит к уменьшению концентрации Mg_r , и суммарное содержание газообразных соединений магния значительно не меняется. В то же время, ощутимого влияния хлорида натрия на концентрацию газообразных галогенсодержащих

соединений железа не наблюдается (рис. 3а, 3б, 3г). Однако отмечается наличие летучего монохлорида кремния, что в случае дальнейшего увеличения содержания хлорида натрия может привести к снижению выхода целевого продукта (рис. 3в, 3д).

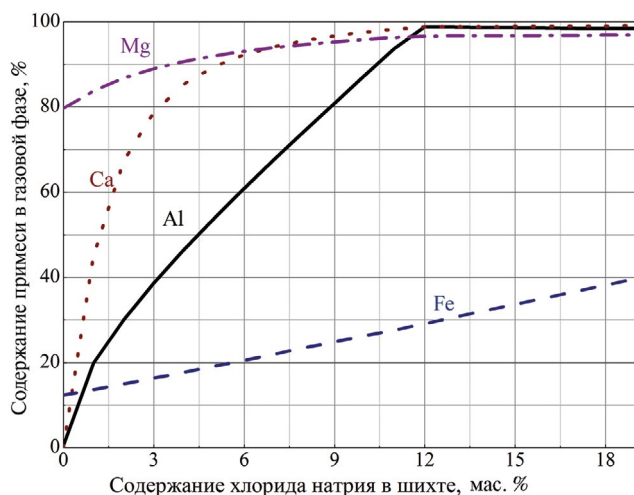


Рис. 4. Зависимости содержания газообразных металлосодержащих веществ в равновесной смеси при температуре 1750°C от массовой доли хлорида натрия в реакционной смеси.

Выше было показано, что добавление хлорида натрия облегчает переход металлов в газовую фаз, и следующим этапом стала количественная оценка удаления примесей при различном содержании хлорид-ионов.

Моделирование проводилось для смеси при температуре 1750°C, содержание хлорида натрия варьировалось от 0 до 19% (рис. 4).

По результатам расчетов можно отметить, что наибольшее влияние увеличение концентрации хлорида натрия оказывает на соединения алюминия и кальция, при этом практически полное их удаление из конденсированной фазы наблюдается при содержании поваренной соли больше 12% для алюминия и 10% для кальция. Даже в отсутствие добавок степень удаления магния составляет 80%, в дальнейшем происходит монотонное возрастание до 96% при содержании хлорида натрия 11%. Наименее подвержены влиянию хлорида натрия соединения железа, однако степень их удаления при повышении содержания модификатора до 18% увеличивается в 3 раза.

Для оценки влияния концентрации хлорида натрия и примесей, содержащихся в коксе, на выход целевого продукта влажность принималась равной 9%, массовая доля серы – 5%, содержание хлорида натрия варьировалось от 0 до 18%, моделирование проводилось для температуры 2000°C.

Моделирование позволило установить, что увеличение содержания хлорида натрия приводит к уменьшению выхода полезного продукта,

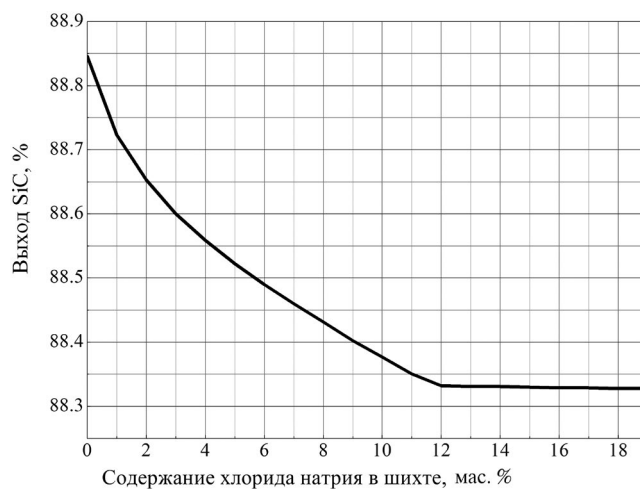


Рис. 5. Влияние содержания хлорида натрия на выход карбида кремния при температуре 2000°C.

однако это влияние оказывается незначительным и составляет около 0.5% (рис. 5).

При этом при содержании хлорида натрия больше 12% дальнейшего увеличения потерь не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью программы HSC-Chemistry 6.0 проведено термодинамическое моделирование процесса Ачесона в широком диапазоне температур. Установлены основные вещества, образующиеся из наиболее распространенных примесей, а также влияние химического состава кокса на выход целевого продукта.

Установлено оптимальное содержание воды (3–4 мас. %) в коксе. Показано, что добавление 7% хлорида натрия приводит к снижению содержания примесей в карбиде кремния при температуре выше 1750°C. Установлены элементы, степень удаления которых можно регулировать с помощью добавления хлорида натрия (в первую очередь Al и Ca). Показано, что избыток хлорида натрия незначительно влияет на выход целевого продукта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по личной инициативе авторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаршин А.П.* Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния. М.: Юрайт, 2021. 182 с.
2. *Sevastyanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T.* Thermodynamic Analysis of the Production of Silicon Carbide via Silicon Dioxide and Carbon // *Mater. Sci. Forum. Trans Tech. Publ. Ltd.* 2004. V. 457. P. 59–62.
3. *Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т.* Термодинамическое обоснование и экспериментальное исследование транспорта карбида кремния при карботермическом восстановлении SiO₂ // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 7. С. 792–796.
4. *Полях О.А., Ноздрин И.В., Строкينا И.В., Якушевич Н.Ф., Хорощенко А.А., Комрони М.* Физико-химические основы карботермического восстановления оксида кремния в печи сопротивления // *Металлургия: технологии, инновации, качество. Тр. XXIII Междунар. науч.-практ. Конф. / Под общ. ред. Юрьева А.Б.. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет,* 2022. С. 180–186.
5. *Xia Z., Gao J., Zhang T., Wang K., Chen F., Xu G., Zhong Z., Su F.* Thermodynamic Analysis of the Key Reactions in Synthesizing Inorganic Silicon Compounds or Products // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 33. P. 13213–13222. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01802>
6. *Lin Y.-J., Tsang C.P.* The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders // *Ceram. Int.* 2003. V. 29. № 1. P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00091-3)
7. *Gupta G.S., Raj P., Tiwari K.* An Analysis of Heat Distribution in the Production of SiC Process // *Procedia Manufacturing.* 2019. V. 30. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.010>
8. *Gupta G.S., Raj P.* Temperature Measurements in a Laboratory Scale Furnace for Manufacturing of Silicon Carbide Through Acheson Process // *Measurement.* 2020. V. 151. P. 107131. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107131>
9. *Raj P., Gupta G.S., Rudolph V.* Silicon Carbide Formation by Carbothermal Reduction in the Acheson Process: A Hot Model Study // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 687. P. 178577. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178577>
10. *Находнова А.В., Самойлов В.М., Фатеева М.А., Гончарова Н.Н.* Применение рамановской спектроскопии для контроля температурных полей керны печи Ачесона // *Спектроскопия комбинационного рассеяния света: 7-й Урало-Сибирский семинар. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого,* 2021. С. 118–120.
11. *Крашенникова Н.С., Фролова И.В.* Использование кварцевого песка Туганского месторождения в технологии тарного стекла // *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2004. Т. 307. № 4. С. 113–116.
12. *Feng D., Qin Z., Ren Q., Sun S., Xia Q., Ru H., Wang W., Ren S., Zhang C.* Occurrence Forms of Major Impurity Elements in Silicon Carbide // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 1. P. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.095>
13. *Каменцев М.В.* Искусственные абразивные материалы. М.: Машгиз, 1950. 176 с.
14. *Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing / Ed. Weimer A.W. L., N. Y.: Chapman & Hall,* 1997. 671 p.
15. *Matizamhuka W.R.* Gas Transport Mechanisms and the Behaviour of Impurities in the Acheson Furnace for the Production of Silicon Carbide // *Heliyon.* 2019. V. 5. № 4. P. e01535. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535>
16. *Zhou L.Y., Telle R.,* Purifying Mechanism in the Acheson Process - a Thermodynamic Study // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 645. P. 41–44. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.41>
17. *Wang Z., Jiang M., Ning P., Xie G.,* Thermodynamic Modeling and Gaseous Pollution Prediction of the Yellow Phosphorus Production // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 21. P. 12194–12202. <https://doi.org/10.1021/ie200419a>
18. *Zhang Y., Ji Y., Qian H.* Progress in Thermodynamic Simulation and System Optimization of Pyrolysis and Gasification of Biomass // *Green Chem. Eng.* 2021. V. 2. № 3. P. 266–283. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.06.003>
19. *Салина В.А., Жучков В.И., Сычев А.В.* Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы Cr₂O₃–FeO–CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ // *Расплавы.* 2020. № 6. С. 608–615. <https://doi.org/10.31857/S0235010620060110>
20. *Koukkari P., Pajarre R.* A Gibbs Energy Minimization Method for Constrained and Partial Equilibria // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 6. P. 1243–1254. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-36>