

04.1;06.4;12.1

## Получение керамики на основе карбида кремния из золошлаковых отходов

© А.Я. Пак, В.Е. Губин, Г.Я. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
E-mail: ayarak@tpu.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2020 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2020 г.

Принято к публикации 13 апреля 2020 г.

Показана возможность создания объемных образцов твердой керамики на основе карбида кремния, полученного из золошлаковых отходов. Процесс реализован в три этапа: исходные золошлаковые отходы обрабатывались углеродной плазмой дугового разряда постоянного тока при нормальных атмосферных условиях безвакуумным методом, затем полученный порошковый материал очищался от несвязанного углерода в атмосферной печи, на финальной стадии порошковый продукт спекался методом искрового плазменного спекания. Согласно данным аналитических методик, в результате получена керамика на основе карбида кремния с плотностью  $3.05 \text{ g/cm}^3$  и твердостью до 19.9 GPa.

**Ключевые слова:** карбид кремния, электродуговой синтез, безвакуумный метод, искровое плазменное спекание.

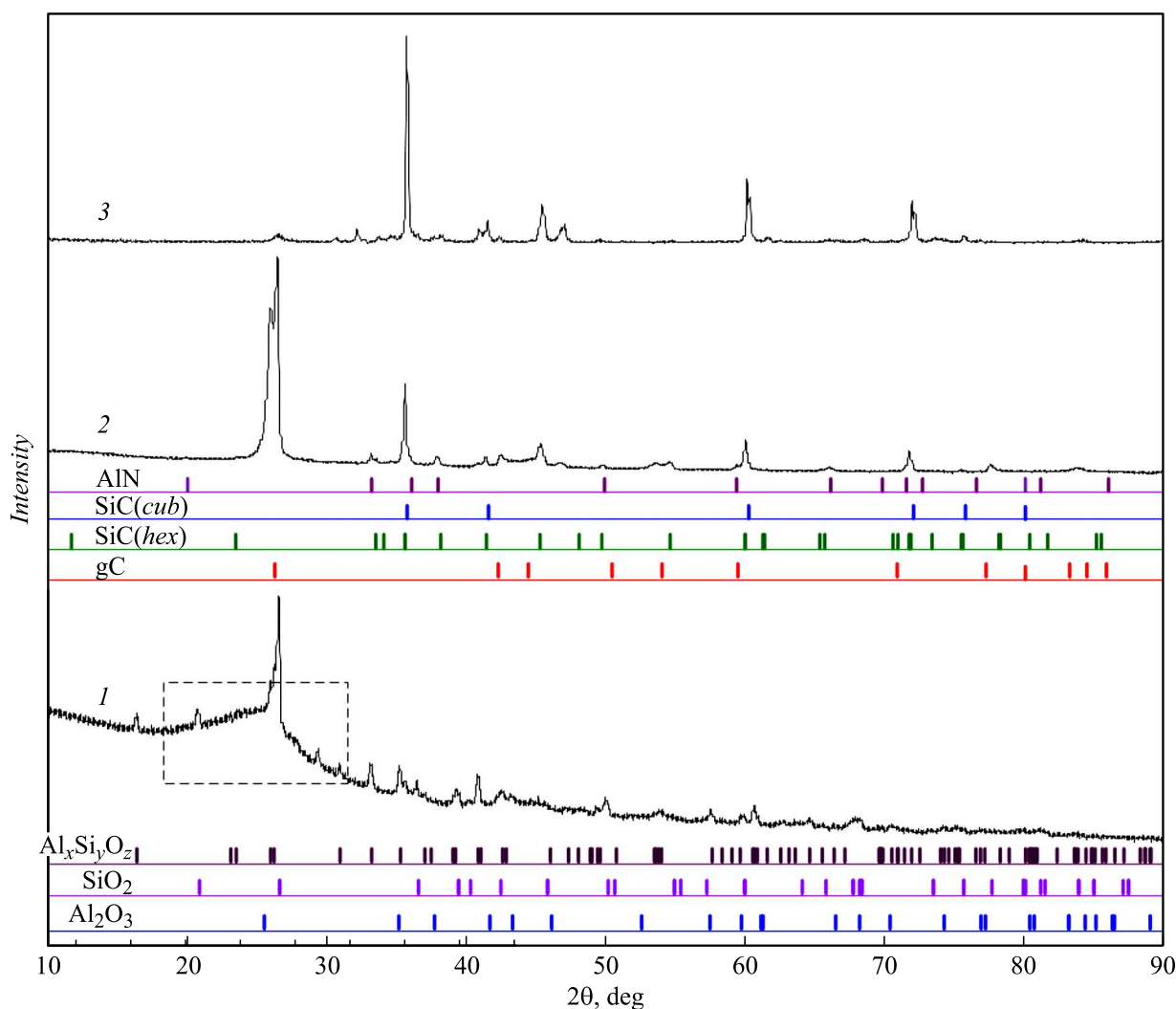
DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49661.18302

Утилизация золошлаковых отходов (золы), образующихся при сгорании природного угля, является одной из основных экологических проблем энергетической отрасли [1], которой уделяется значительное внимание ученых во всем мире [1,2]. Ввиду широкого диапазона достигаемых температур многообещающими выглядят плазменные методы переработки отходов, научнотехническая база которых еще не достигла достаточного уровня для повсеместного применения [3]. Основными задачами развития плазменных методов переработки сложноутилизируемых отходов можно считать необходимость упрощения плазменных реакторов, повышения их энергетической эффективности, поиск методов получения востребованных материалов в результате переработки [4,5]. Возможными решениями могут быть реализация процесса переработки при атмосферном давлении [6], а также получение в результате переработки твердой (обычно оксидной) керамики на основе кремния и алюминия [7,8]. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященные получению керамики на основе карбида кремния из золы природного угля, обработанной плазмой дугового разряда постоянного тока, инициированной в открытой воздушной среде. Упоминаний о возможной реализации такого метода переработки золошлаковых отходов авторами не обнаружено.

В ходе подготовки серии экспериментов зола природного угля размалывалась в шаровой мельнице в течение 30 min. Полученный порошок загружался в полый графитовый катод в количестве 0.5 g и обрабатывался плазмой дугового разряда постоянного тока безвакуумным методом [9]. Метод основан на эффекте экранирования реакционного объема от кислорода воздуха при интенсивной генерации оксидов и диоксидов углерода

в процессе горения дугового разряда постоянного тока при нормальных атмосферных условиях [9–11]. Такой подход существенно снижает количество потребляемой реактором энергии, упрощает его конструкцию, увеличивает производительность [9–11]. В ходе экспериментов поддерживался ток разрядного контура в диапазоне 190–200 А в течение 30 s, что соответствует количеству подведенной энергии до  $\sim 158 \text{ kJ}$  при средней мощности разряда  $\sim 5.1 \text{ kW}$ . В серии экспериментов накоплено 4.1 g порошкового продукта, который очищался от графитовых примесей (являющихся побочным продуктом работы разрядного контура дугового реактора с графитовыми электродами [9,11]) путем сжигания порошка в атмосферной печи (ЭКСП 10, 2.8 kW) при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 h. Температура отжига предварительно определялась по данным термического анализа (Netzsch STA 449 C Jupiter). Очищенный порошок консолидировался методом искрового плазменного спекания (SPS, 10-4 Advanced Technologies) при температуре  $1800^\circ\text{C}$ , давлении 60 МПа в течение 5 min. В результате был получен керамический образец с плотностью  $3.05 \text{ g/cm}^3$ . Материалы анализировались методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s,  $1.5406 \text{ \AA}$ ), растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (Tescan Vega 3 SBU, Oxford X-Max-50, Hitachi TM3000). Твердость керамического образца измерялась на микротвердомере ПМТЗ (при массе нагружения 200 g по методу Виккерса).

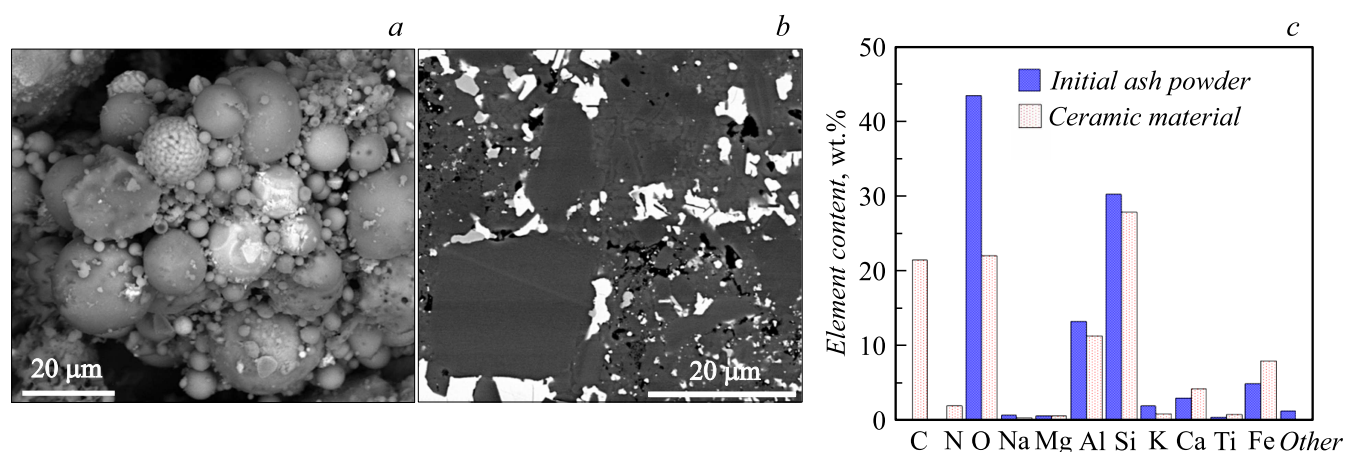
Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, в исходной золе (рис. 1, кривая 1) идентифицируется множество кристаллических фаз, основными из которых следует считать оксидные фазы на основе кремния и алюминия (кварц  $\text{SiO}_2$ , корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , муллит  $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ). Кроме максимумов, соответствующих основным фазам,



**Рис. 1.** Типичные рентгеновские дифрактограммы исходного золошлакового материала (1), типичного продукта электродугового синтеза до очистки от графита в атмосферной печи (2), очищенного и затем спеченного методом искрового плазменного спекания продукта синтеза (3).

идентифицируется множество малоинтенсивных следов, которые могут соответствовать оксидам титана, железа и других распространенных химических элементов, а также видно аморфное гало на интервале  $\sim 20\text{--}30$  deg. Эти данные соответствуют известным сведениям о типичном фазовом составе золы [2,8]. Дифрактограмма золы, обработанной в плазме дугового разряда постоянного тока (рис. 1, кривая 2), значительно отличается от исходной. Однозначно идентифицируется фаза графита (gC), видны дифракционные максимумы, соответствующие структурам кубической и гексагональной фаз карбида кремния SiC, гексагональной фазы нитрида алюминия AlN. Фазы карбида кремния образуются в результате воздействия на оксид кремния высоких температур в присутствии углерода (согласно известной диаграмме состояний кремний–углерод). Формирование гексагональной фазы нитрида алюминия в плазме дугового разряда постоянного тока в присутствии алюминия и га-

зообразного азота считается возможным явлением [12]. Продукт с аналогичным фазовым составом был получен ранее авторами работы [13], в которой смесь золы и сажи (аморфного углерода) выдерживалась от 0.5 до 3 h в атмосфере азота при температуре  $1500^\circ\text{C}$ . Соответственно полученные экспериментальные данные не противоречат известным сведениям о процессах переработки золы с получением в качестве продуктов карбидов кремния и нитрида алюминия. На дифрактограмме очищенного от углерода в атмосферной печи и затем спеченного методом SPS материала (рис. 1, кривая 3) однозначно идентифицируется основная фаза кубического SiC, видны следы гексагональной фазы SiC, гексагонального AlN, малоинтенсивные следы нескольких фаз, которые могут соответствовать карбидам и оксидам различных металлов и неметаллов, находящихся в составе золы. Кроме того, идентифицируется единичный малоинтенсивный максимум в районе  $\sim 26$  deg, который



**Рис. 2.** Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. *a* — снимок исходного золошлакового материала, *b* — снимок спеченного керамического материала, *c* — энергодисперсионные спектры исходного золошлакового материала и спеченного керамического материала.

может соответствовать небольшому содержанию графита и/или корунда, являющихся, вероятно, остатками непрореагировавшего материала, а также эродированного графита или графита от пуансонов и матрицы графитовой пресс-формы для спекания.

По данным растровой электронной микроскопии исходный материал (зола) преимущественно состоит из сферических объектов с размерами от  $\sim 1$  до  $\sim 25 \mu\text{m}$  (рис. 2, *a*). Такая морфология частиц и диапазон их размеров соответствуют известным представлениям о морфологии частиц золошлаковых материалов [2,14]. Согласно типичным энергодисперсионным спектрам (рис. 2, *c*, закрашенные столбики), в составе исходной золы доминируют O, Al, Si, Fe, а также присутствуют в количестве долей и единиц массовых процентов Na, Mg, K, Ca, Ti и некоторые другие элементы со значительно меньшим содержанием. На шлифе спеченного керамического образца (рис. 2, *b*) видно, что морфология частиц в сравнении с исходной изменилась. На поверхности шлифа просматриваются единичные кристаллиты с размерами до  $20\text{--}30 \mu\text{m}$  и признаками правильной естественной огранки, образования неправильной формы, характеризующиеся большей плотностью (видимо, содержащие металлы) с размерами до  $5\text{--}10 \mu\text{m}$ . Также на снимке просматриваются поры с размерами до нескольких микрометров. Согласно данным энергодисперсионного анализа (рис. 2, *c*, светлые столбики), химический состав типичного керамического образца существенно изменился в сравнении с исходной золой: до  $20\text{--}22 \text{ wt.}\%$  образца составляет C; практически вдвое (до  $20\text{--}23 \text{ wt.}\%$ ) снижается содержание O; в заметных количествах (интегрально до  $2\text{--}3 \text{ wt.}\%$ , локально до  $10\text{--}15 \text{ wt.}\%$ ) идентифицируется N. Эти результаты подтверждают данные рентгеновской дифрактометрии: основными фазами в составе продукта могут быть SiC и AlN, при этом образцы также могут содержать оксиды металлов и неметаллов, являющиеся непереработанными в плазме

остатками компонентов золы или же образовавшимися в процессе отжига образцов при их очистке от несвязанного углерода оксидными фазами.

Анализ микротвердости шлифа синтезированного керамического образца показал, что наибольшая величина твердости в серии измерений составила  $19.9 \text{ GPa}$  при средней в серии измерений величине  $15.8 \text{ GPa}$ . Такие величины твердости соответствуют керамическим образцам на основе SiC и AlN, полученным другими методами [15]; соответственно получаемый материал сравним по твердости с аналогами близкого состава.

В результате проведенных экспериментальных исследований показана возможность переработки порошковых золошлаковых отходов в плазме дугового разряда постоянного тока безвакуумным методом. В реализованном процессе оксидные фазы на основе кремния и алюминия, составляющие основную массу золошлаковых отходов, трансформируются в карбидные и нитридные. Полученный материал после предварительной очистки пригоден для консолидации методом SPS. Получаемый в итоге объемный керамический материал характеризуется твердостью до  $19.9 \text{ GPa}$ .

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Наносцентра Томского политехнического университета, а также Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

### Финансирование работы

Работа выполнена в ходе реализации проекта FSWW-2020-0022 государственного задания „Наука“ (эксперименты по переработке золошлаковых отходов),

а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета, проект ВИУ-НРИИ-346/2019 (анализ синтезированных материалов).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Cruz N.C., Silva F.C., Tarelho L.A.C., Rodrigues S.M. // *Resour. Conserv. Recycl.* 2019. V. 150. P. 104427. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>
- [2] Gollakota A.R.K., Volli V., Shu C.-M. // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 672. P. 951–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>
- [3] Li J., Liu K., Yan S.J., Li Y.J., Han D. // *Waste Management.* 2016. V. 58. P. 260–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.011>
- [4] Gomez E., Rani D.A., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 161. P. 614–626. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.017
- [5] Deng J., You Y., Sahajwalla V., Joshi R.K. // *Carbon.* 2016. V. 9. P. 105–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.033>
- [6] Ho G.S., Faizal H.M., Ani F.N. // *Waste Management.* 2017. V. 69. P. 423–430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.015>
- [7] Li C., Zhou Y., Tian Y., Zhao Y., Wang K., Li G., Chai Y. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 5613–5616. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.021>
- [8] Ma B., Su C., Ren X., Gao Z., Qian F., Yang W., Liu G., Li H., Yu J., Zhu Q. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 803. P. 981–991. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.272>
- [9] Пак А.Я. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 17. С. 16–19. DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48217.17877
- [10] Joseph Berkman A., Jagannatham M., Rohit Reddy D., Haridoss P. // *Diamond Relat. Mater.* 2015. V. 55. P. 12–15. <http://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.004>
- [11] Arora N., Sharma N.N. // *Diamond Relat. Mater.* 2014. V. 50. P. 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
- [12] Wang Q., Wu W., Zhang J., Cong R. // *Mater. Sci. Eng. B.* 2018. V. 238–239. P. 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.12.020>
- [13] Hongjie W., Yonglan W., Zhihao J. // *J. Mater. Process. Technol.* 2001. V. 117. P. 52–55.
- [14] Yang T., Zhu H., Zhang Z., Gao X., Zhang C., Wu Q. // *Cement Concrete Res.* 2018. V. 109. P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.008>
- [15] Lim C.S., Kim J.C., Auh K.H. // *Mater. Lett.* 2000. V. 45. P. 101–106.