ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 321-325

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 321-325

УДК 661.182:546.284

ISSN 1729-4428

О.С. Курта[1], В.С. Луців[2], Г.В. Тарас[3], С.А. Курта[2]

Моделювання синтезу високодисперсних кремнеземів на стендовій лабораторній установці

[1]Національний університет «Львівська Політехніка»,вул. С. Бандери 8, 79000 Львів
[2]Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка 57, 76025 Івано-Франківськ
[3]Державне підприємство "Калуський експериментальний завод ІХП НАН України", вул. Промислова, 77311 Калуш-11

Вивчено основні закономірності моделювання процесу отримання пірогенного діоксиду кремнію-кремнезему на стендовій лабораторній установці, виготовленій з кварцового скла. Підібрано оптимальні умови та рекомендації, щодо синтезу високодисперсного кремнезему в лабораторних умовах.

Ключові слова: аеросил, тетрахлорид силіцію, дисперсність

Стаття поступила до редакції 07.10.2005; прийнята до друку 15.03.2006

Вступ

Асортимент мінеральних наповнювачів постійно збільшується. Загальна кількість всіх кремнеземних наповнювачів складає на світовому ринку більше 2 млн. тон в рік. Високодисперсний кремнезем-аеросил широко використовується для виробництва силіконових гум і полімерних композиційних матеріалів. Відомо, що якість і вартість виробів з полімерних матеріалів в значній мірі визначається вибором наповнювача, його властивостями та вартістю. Збільшення асортименту наповнювачів дає можливість більш диференційовано і раціонально підходити до питання їх використання у виробництві, сільському господарстві і в побуті.

В багатьох патентах фірми Дегуса [1-9], які були опубліковані в період 1953-1962 років, описано одержання тонкодисперсного кремнезему-аеросилу методом гідролізу парів чотирьохлористого кремнію в полум'ї водню або і водовмісного газу. Традиційно аеросил одержують в результаті таких реакцій[10]:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q(1100^0 C) \quad (1)$$

$$SiCl_4 + 3H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 + 4HCl \quad (2)$$

$$H_2SiO_3 \leftrightarrow SiO_2 + H_2O \quad (3)$$

або сумарно

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl + 148,6 ккал \quad (4)$$

В залежності від питомої поверхні та сфери використання аеросил виготовляють різних марок: А-100, А-175, А-200, А-300, А-380.Але останнім часом хімізм процесу одержання високодисперсного кремнезему пірогенним способом був вивчений автором [11] більш детально і описаний слідуючими рівняннями :

$$2H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + O^{*} + 3H^{*} \quad (5)$$

$$SiCl_4 + OH^{\bullet} \rightarrow SiCl_3OH + Cl^{*} \quad (6)$$

$$SiCl_4 + O^{*} \rightarrow SiCl_3O + Cl^{*} \quad (7)$$

$$SiCl_4 + O^{*} \rightarrow SiCl_3^{\bullet} + OCl^{*} \quad (8)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\bullet} \rightarrow SiCl_3O_2^{\bullet} + HCl \quad (9)$$

$$SiCl_4 + H^{*} \rightarrow SiCl_3^{\bullet} + HCl \quad (10)$$

$$SiCl_4 + O^{*} \rightarrow SiCl_3OCl \quad (11)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\bullet} \rightarrow SiCl_3OH + OCl^{*} \quad (12)$$

$$SiCl_4 + HO_2^{\bullet} \rightarrow SiCl_3O + HClO \quad (13)$$

$$SiCl_3OH + H^{*} \rightarrow SiCl_3O^{\bullet} + H_2 \quad (14)$$

$$SiCl_3OH + OH^{\bullet} \rightarrow SiCl_3O^{*} + H_2O \quad (15)$$

На поверхні утвореного високодисперсного кремнезему ,що несе силанольні, силильні та інші групи, одночасно при цих високих температурах 850°-1050°С можуть проходити слідуючі реакції з участю вільних радикалів ,деякі з них можна віднести до відомих типів вільнорадикальних реакцій: розпаду, рекомбінації та диспропорціювання.

$$\equiv SiOH \rightarrow \equiv Si^{*} + OH^{\bullet} \quad (16)$$

$$\equiv Si^{*} + H^{\bullet} \rightarrow SiH \quad (17)$$

$$\equiv Si^{*} + OH^{\bullet} \rightarrow \equiv SiOH \quad (18)$$

$$\equiv Si^{*} + 2O^{\bullet} \rightarrow = SiO_2 \quad (19)$$

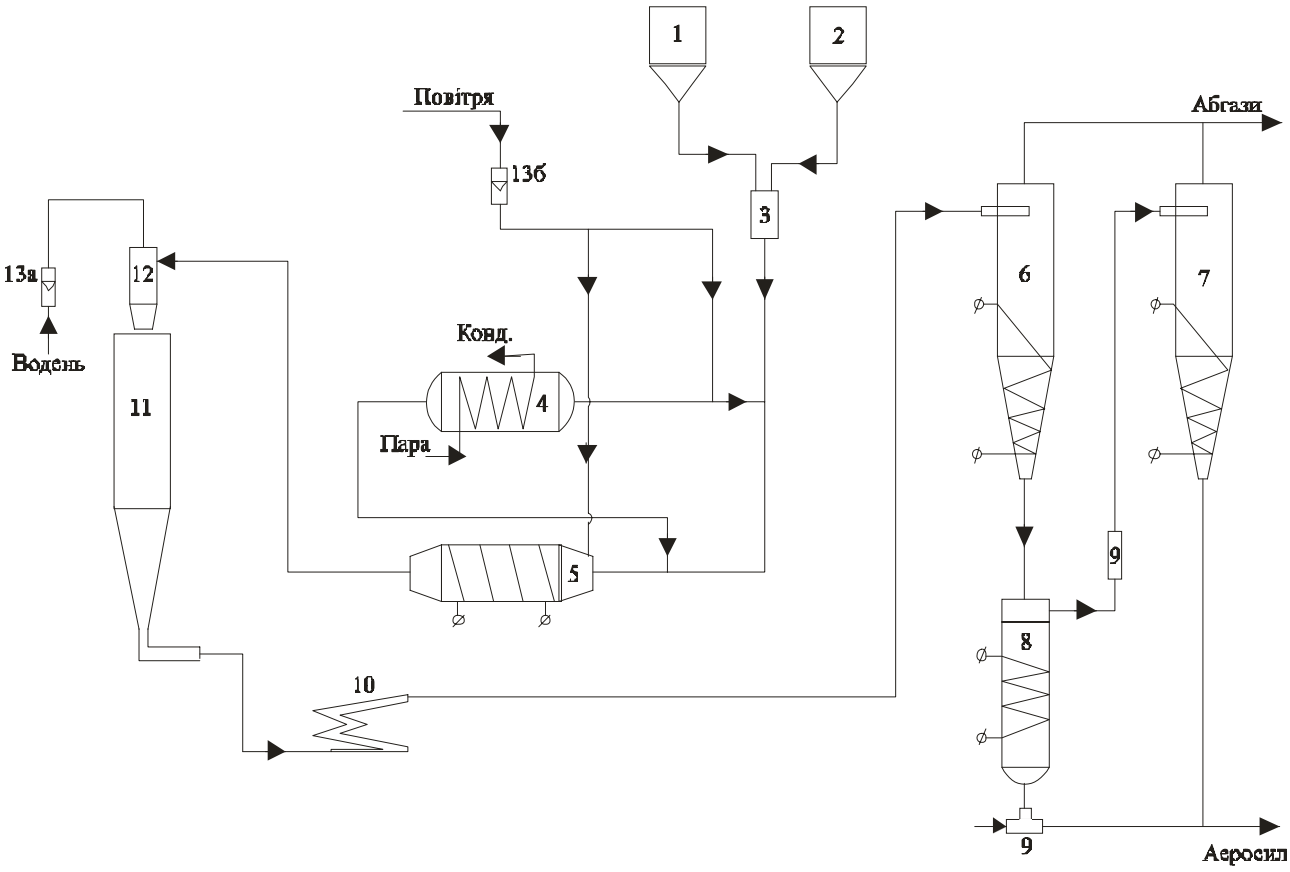

Рис. 1. Стендова кварцова установка для одержання аеросилу:

1, 2 – ємкості для рідких хлоридів(Si,Ti); 3 – ємкість для змішування хлоридів; 4 – субліматор для твердих хлоридів ($AlCl_3$); 5 – випарник; 6, 7 – циклони; 8 – десорбер; 9 – інжектор; 10 –коагулятор; 11 – полум'яна труба; 12 – пальник; 13а,б – ротаметри водню і повітря.

Таблиця 1

Результати дослідження синтезу високодисперсних оксидів на стендовій кварцовій установці

№ синтезу	Технологічні параметри синтезу												Результати аналізу процесу синтезу кремнеземів				Характеристики кремнеземів, одержаних в процесі дослідження їх синтезу					
	Тиск, мм. вод. ст.				Температура, °С					Витрата реагентів												
	P_1	P_2	P_3	P_4	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	$G_{пов.}$, м³/год	G_{H2}, м³/год	$G_{ЧХК}$, г/хв	Час, год.	$M_{ЧХК}$ г	M_{SiO2} г	N, %	pH	$P_{нас}$, г/л	$S_{пит}$, м²/г	H_2O, %	C_{OH}, ммоль	Втрати при прокал., %
1	600	400	250	5	160	500	150	110	100	9,2	2,2	3,5	2	400	10	6,9	4,5	29	162	1,0	0,52	1,6
2	500	300	240	10	160	500	160	110	100	8,0	2,0	2,5	2	300	10	9,1	2,9	32	122	1,2	0,35	2,9
3	500	350	200	20	160	500	120	130	105	8,2	2,0	3,3	3	600	20	9,1	1,7	42	160	1,8	0,36	4,5
4	500	300	160	5	250	450	120	160	110	8,9	2,0	1,5	2	150	18	32,4	4,9	60	166	1,9	2,4	3,8
5	400	140	70	9	190	500	70	170	120	6,3	1,0	4,0	2	200	4	5,4	3,1	30	140	4,1	0,4	3,3
6	260	150	60	10	200	185	385	85	140	5,6	1,7	1,2	1,5	300	13	17,3	3,4	34	126	2,1	0,3	2,4
7	400	195	100	50	190	150	300	95	145	4,8	1,2	3,0	1	200	7	10,3	2,8	22	131	1,4	0,23	3,9
8	400	200	120	60	265	265	95	150	140	4,8	1,2	2,5	1,5	200	13	17,5	3,1	40	106	2,9	0,12	1,2
9	400	200	110	60	225	400	105	160	130	5,8	2,0	1,5	2	180	16	29,1	3,4	41	139	2,2	0,13	4,1
10	420	220	90	30	275	325	95	160	130	4,8	1,2	1,0	1,5	100	5	14,8	4,2	40	120	1,2	0,23	3,8
11	420	220	130	75	270	350	95	115	120	4,8	1,2	1,1	1	200	10	13,3	3,1	45	98	1,9	0,16	4,8
12	430	230	130	75	280	350	125	175	130	4,8	1,2	2,2	1,6	200	14	21,0	4,0	41	100	1,4	0,18	4,4
13	400	300	200	100	210	300	105	150	130	5,4	1,24	2,0	1	100	19	71,0	5,5	49	90	1,6	0,11	4,8
14	360	170	90	40	215	300	125	135	120	5,5	1,8	2,1	4	500	37	69,0	3,9	45	100	1,8	0,08	4,1
15	420	180	100	40	210	300	100	110	100	6,0	2,0	1,75	4	250	64	65,0	5,8	97	60	2,4	0,06	4,3
16	400	210	150	60	280	300	105	100	95	4,8	1,5	3,4	2	200	6	8,1	3,8	23	110	2,1	0,1	3,4

P_1 – тиск в десорб. поз.8; P_2 – тиск в цикл. поз.6,7.; P_3 – тиск в коагул.поз.10: P_4 – тиск в полум. трубі поз.11; T_1 - температура стінки в випарн. поз.5; T_2 – температура на вих. полум. труби поз.11; T_3 – температура в коагул. поз.10; T_4 –температура в цикл. поз.6,7 ; T_5 –температура в десорб. поз.8.; $G_п$ – розхід повітря; G_{H2} –розхід водню; $G_{ЧХК}$ – розхід ЧХК; $M_{ЧХК}$ – маса ЧХК; M_{SIO2} – маса аеросилу; N – вихід аеросилу від стехіометричного; $P_н$ – насипна вага; $S_{пит}$- питома поверхня; H_2O – вміст вологи; C_{OH} – концентрація OH-груп на поверхні аеросилів.

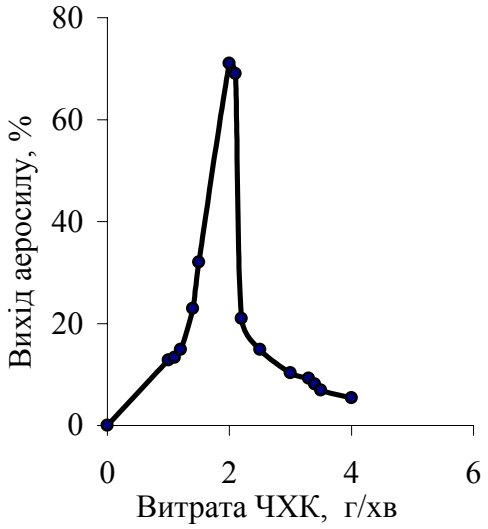

Рис. 2. Залежність виходу SiO_2 (від стехіометричного) від витрати ЧХК.

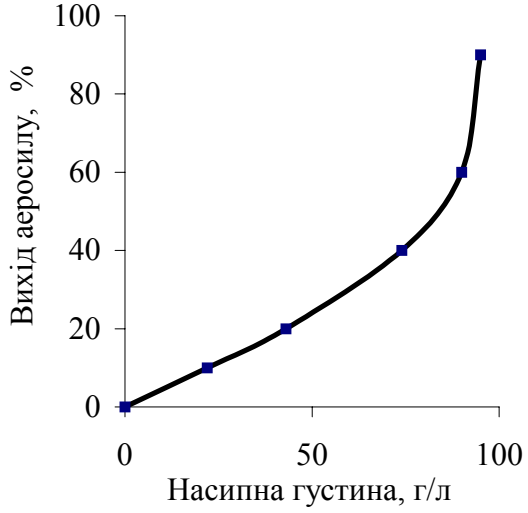

Рис. 3. Залежність виходу SiO_2 (від стехіометричного) від насипної густини.

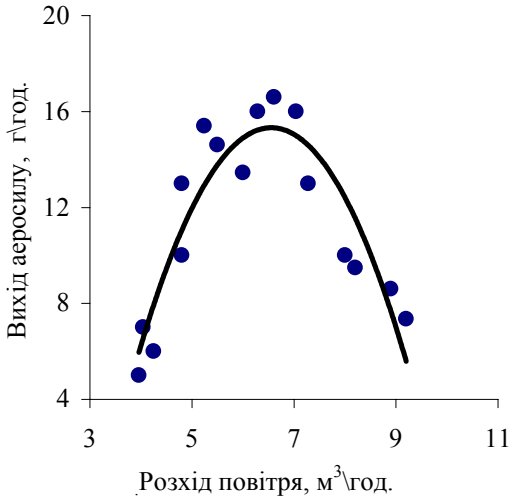

Рис. 4. Залежність виходу високодисперсного кремнезему від розходу повітря.

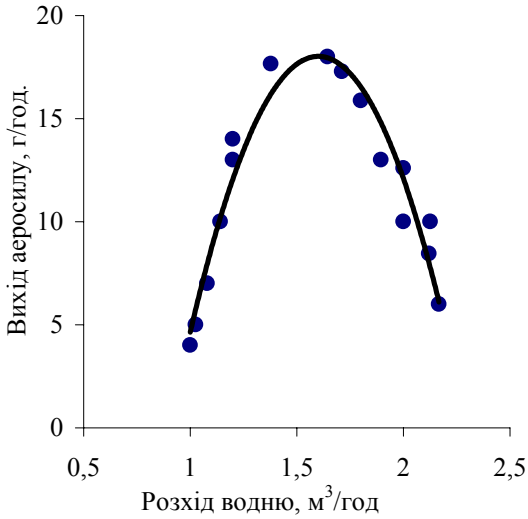

Рис. 5. Залежність виходу високодисперсного кремнезему від розходу водню.

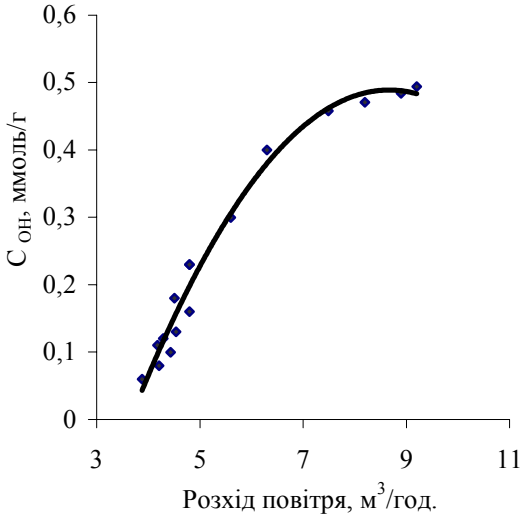

Рис. 6. Залежність концентрації ОН-груп на поверхні високодисперсного кремнезему від розходу повітря..

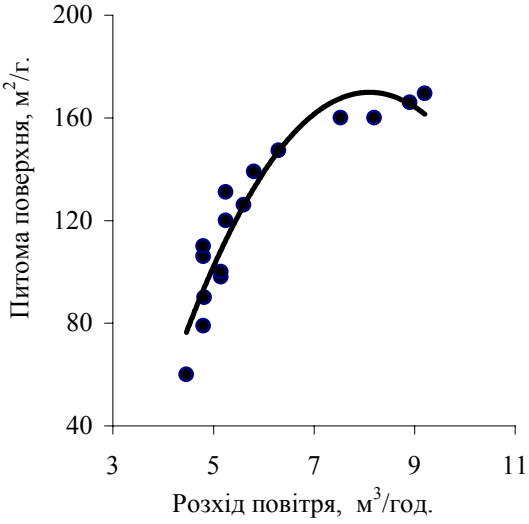

Рис. 7. Залежність питомої поверхні кремнезему від розходу повітря при синтезі.

$$\equiv Si^* + HO_2^\bullet \rightarrow \equiv SiOOH \quad (20)$$

$$\equiv SiOOH \rightarrow \equiv SiO^* + HO^* \quad (21)$$

$$\equiv Si^* + O_2 \rightarrow \equiv SiOO^* \quad (22)$$

$$\equiv SiOO^* \rightarrow \equiv SiO^* + O^* \quad (23)$$

$$\equiv Si^* + H_2 \rightarrow \equiv SiH + H^* \quad (24)$$

$$\equiv Si^* + H_2O \rightarrow \equiv SiOH + H^* \quad (25)$$

$$\equiv Si^* + HCl \rightarrow \equiv SiCl + H^* \quad (26)$$

$$\equiv Si^* + SiCl_4 \rightarrow \equiv SiCl + SiCl_3^* \quad (27)$$

$$\equiv SiOH + \equiv SiOH \rightarrow \equiv SiOSi \equiv + H_2O \quad (28)$$

$$\equiv SiOH + \equiv SiCl \rightarrow \equiv SiOSi \equiv + HCl \quad (29)$$

$$\equiv SiOH + HCl \rightarrow \equiv SiCl + H_2O \quad (30)$$

$$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2 \quad (31)$$

Ці процеси важко ідентифікувати в промислових умовах ,тому цікаво було б змоделювати їх на спеціальній лабораторній установці.

I. Експериментальна частина

В ході проведення роботи були вивчені умови одержання високодисперсного діоксиду кремнію-аеросилу на спеціально створеній стендовій лабораторній кварцовій установці, яка моделює цехову промислову установку у відношенні 1:20 (рис. 1). Були випробувані різні режими роботи випарника, коагулятора та системи уловлювання, а також був випробуваний новий сублімaтор для твердих хлоридів ($AICI_3$).

На стендовій установці було проведено ряд синтезів з одержання високодисперсного діоксиду кремнію-аеросилу. Були досліджені різні температурні режими синтезу в усіх точках установки. Були також вивчені залежності продуктивності установки від різних параметрів. Досліджувались часові залежності витрати ЧХК, водню та повітря, їх вплив на степінь конверсії та вихід цільового продукту.

II. Результати та їхнє обговорення

Результати проведених досліджень зібрано в таблиці 1. Як видно з експериментальних даних, температуру хлоридів у випарнику поз. 5, а також у сублімaторі поз. 4 необхідно підтримувати на 50-100° вище ніж температура кипіння або сублімації відповідних хлоридів. Так для ЧХК вона повинна складати не нижче 150-170°С. Це пов'язано з тим, що при проходженні парів по трактам вони охолоджуються і конденсуються та можуть не надходити на пальник, що знижує вихід продукту.

Окрім того, діапазон витрати чотирьох-хлористого кремнію (ЧХК), при якому можливо працювати на установці має границі $N_{ЧХК}$ = 1-3,3 г/хв. Вище цієї величини ЧХК просто не встигає прореагувати через велику кількість газів та значному збільшенні їх лінійної швидкості і обмеженою продуктивністю установки. При меншій витраті установка працює не продуктивно. Оптимальна витрата ЧХК та інших хлоридів становить N = 1,54-1,8 г/хв, що добре видно з рис. 3. При цьому досягається максимальний вихід продукту, біля 60-70 % від теоретично можливого.

Однак вихід аеросилу-продукту залежить також і від його насипної ваги, тобто від ефективності його уловлювання (див. рис. 4). Чим більша насипна вага, тим вища степінь вловлювання високодисперсного кремнезему в системі. Однак насипна густина, як відомо, залежить від розміру та упакування частинок дисперсного тіла, що може характеризуватися питомою поверхнею аеросилу.

Як показали досліди, система уловлювання не справляється в тому варіанті в якому вона існує, тому треба її вдосконалювати. Окрім цього, матеріал (гладке кварцове скло), з якого виготовлений коагулятор та циклон, не є найкращим для уловлювання аеросилів. Він добре підходить тільки для важких окислів, насипна густина яких вище 60 г/л, а для аеросилу А-300, А-380 і т.п. з насипною густиною в умовах одержання не вище 20-30 г/л матеріал коагулятора та циклонів необхідно змінити.

Питома поверхня пірогенного аеросилу зростає відповідно збільшенню витраті повітря (рис. 4) та витраті водню (рис. 5). Як видно з приведених діаграм, оптимальні витрати повітря та водню відповідно становлять 5-8 та 1,3-1,9 м^3/год. Збільшення витрати повітря та водню вище вказаних меж на дослідній кварцовій установці не можливо, бо це приводить до збільшення втрат через нерівномірне горіння та погане вловлювання.

Оптимальне значення величини розходу повітря при якому можна одержати зразки пірогенного кремнезему з максимальною концентрацією гідроксильних груп на його поверхні (Рис. 6) та максимальною питомою поверхнею (Рис. 7) знаходиться в межах 6-7 м^3/год.

Беручи до уваги те, що при збільшенні витрати повітря більше 7 м^3/год починають різко зростати втрати не уловленого високодисперсного кремнезему то найбільш оптимальними умовами проведення синтезу на лабораторній установці: продуктивність установки біля 200 г/год за ЧХК при стехіометричному виході кремнезему – 37,7 г / 100 г ЧХК за рівнянням реакції (4), продуктивність по кремнезему (питома поверхня не вище 160 м^2/г) не більше 24 г/год.

Висновки

1. В результаті проведених досліджень встановлено оптимальні температурні параметри та розхідні норми вихідних речовин для процесу отримання аеросилу, які відповідно становлять: температурний режим (для ЧХК): не нижче 150-170°С; норми витрат вихідних речовин: ЧХК 1,4 – 1,58 г/хв.; повітря 6,5 м^3/год; водень 2,2 м^3/год.
2. Показано зростання питомої поверхні та концентрації гідроксильних на поверхні кремнеземів від збільшення розходу повітря на реакцію до

10м^3/год.

3. Для покращення роботи системи уловлювання необхідно змінити конструкційний матеріал з якого виготовлені її елементи, оскільки кварцове скло, з якого вони були виготовлені не забезпечує її ефективної роботи.

[1] Klöpfev H. Патент ФРГ 8615554, заявл. 13.02.1943. (1953).
[2] Klöpfev H. Патент ФРГ 886446, заявл. 2.11.1943. (1953).
[3] Klöpfev H. Патент ФРГ 877891, реф. С.А. 1958,52,8420. (1952).
[4] Klöpfev H. Патент ФРГ 949048, реф. С.А. 1959,53, №9, 8681. (1956).
[5] Патент ФРГ 952891, заявл. 16.07.1955. (1956).
[6] Andrich K. Патент ФРГ 953254, С.А., 53, №5. (1959).
[7] Diether J. Патент ФРГ 974973 и 974974, заявл. 2.08.56. (1961).
[8] Wagner E. Bvumiev N. Патент ФРГ 1066552, РЖХ 1961, 16К128. (1960).
[9] Wapnev E. Патент США 3086851, заявл. 10.10.1957. (1963).
[10] *Постійний технологічний регламент "Цеху з виробництва високодисперсного двоокису кремнію-аеросилу"*, №12\68 м.Калуш в\о „Хлорвініл", 175 с. (1968).
[11] І.Ф. Миронюк *Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості.* Автореф. дис.док.хім.наук.,38с., "Плай", м. Івано-Франківськ, Прикарпатський університет ім..В.Стефаника (2001).

O. Kurta[1], V. Lutsiv[2], G. Taras[3], S. Kurta[2]

Synthesis of Superfine Silica in Laboratory Conditions

[1]National university «Lvivska Polytechnika», 8, Bandery Str., 79000 Lviv
[2]Precarpathian national university named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko str., 76025 Ivano-Frankivsk
[3]Public enterprise "Kalush experimental plant of ISC of National Academy of Sciences of Ukraine"
Promyslova Str., 77311 Kalush-11

In work submitted results of research of modeling of process of synthesis silica on the laboratory bench installation made of a quartz glass and comparison of properties obtained silica with same, but received commercially. Conclusions and recommendations on improvement of the tested laboratory installation are made.