

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.С.КУРНАКОВА
Специализированный Совет К 002.37.02.

На правах рукописи
ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ

Экз. № 10

ОНАЙКО Владимир Алексеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
КРЕМНЕЗЕМА

Специальность - 02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1979

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и не-
органической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор

В.Б. Лазарев

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Г.П. Панасюк

Официальные оппоненты: доктор химических наук

В.И. Евдокимов

кандидат технических наук

Б.З. Шалунов


Ведущее предприятие: Московский государственный универси-
тет им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится "20" декабря 1979г. на заседа-
нии специализированного Совета К 002.37.02 по химии и
технологии неорганических веществ по присуждению ученой
степени кандидата химических наук при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР /П/071,
Москва, Ленинский проспект, 31/.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря
ИОНХ АН СССР.

Автореферат разслан "20" декабря 1979г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, кандидат химических наук


В.П. Данилов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производство высокочистого кварцевого стекла приобретает в настоящее время все большее значение. Кварцевое стекло широко используется в оптических системах (линзы, световоды, лазеры). В этой связи стало особенно важно получать монолитное беспузырчатое кварцевое стекло, содержащее минимум включений посторонних химических веществ. Решающую роль в получении кварцевого стекла играет состояние сырья, предвазначенного для плавки. Именно им определяется качество конечного продукта. Тема диссертации непосредственно связана с проблемой подготовки сырья для плавки кварцевого стекла. Лучшие показатели дает сейчас метод плавления кварцевой крупки — мелких кристаллов кварца определенного гранулометрического состава. Однако изготовление такого сырья для плавки испытывает пока заметные технологические трудности, приводящие к довольно длительному производственному процессу и недостаточной чистоте конечного продукта — крупки, что связано с длительностью гидротермального роста кристаллов и последующим их дроблением с целью получения мелких кристаллов для плавки, сопровождающимся большим процентом отходов в виде слишком сильно измельченной фракции.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов формирования структуры кремнезема, позволяющих получать гранулированный высокочистый кремнезем непосредственно в процессе его синтеза или после автоклавной обработки, т.е. изучение таких процессов подготовки сырья для плавки кварцевого стекла, которые, значительно ускоряя и упрощая производство гранулированного кремнезема, позволяют получать кварцевое стекло высокого качества:

Научная новизна. В работе впервые, непосредственно в процессе синтеза, получен плотный, крупноглобулярный силикагель заданного гранулометрического состава, процесс получения которого обладает большой производительностью. Впервые изучен процесс формирования глобул и найдена область оптимальных параметров синтеза. Впервые разработан процесс физико-химического гранулирования аморфного негранулированного силикагеля в автоклаве с одновременным переходом последнего в кристаллическую модификацию. Прослежен и изучен путь релаксации структуры аморфного кремнезёма под действием термической и термодиффузионной обработки до кристаллического состояния. Исследован процесс кристаллизации с переходом одной глобулы в один монокристалл. Изучена возможность получения легированного гранулированного кристаллического продукта. Определена группа элементов катализирующих процесс кристаллизации.

Практическая ценность. Результаты исследования процессов формирования структуры кремнезёма могут быть использованы для получения очень высокопроизводительным способом гранулированного силикагеля, высокая плотность которого позволяет при необходимости относительно легко модифицировать его структуру. Кроме использования такого сырья для плавки, его можно употреблять и в качестве сорбента. Полученные из сферического силикагеля кристаллы кварца прошли испытание в качестве шихты для плавки кварцевого стекла и дали хорошие результаты.

Автоклавное гранулирование аморфного силикагеля позволяет гранулировать при соответствующем подборе режима практически любые марки чистого и легированного силикагеля. Поэтому автоклавный процесс может быть использован как конечная стадия уже имеющихся производств аморфного силикагеля для перевода

последнего в гранулированную кварцевую крупку. Этим методом были гранулированы с одновременным переводом в кристаллическую фазу как полученные нами глобулярные образцы, так и образцы ГосНИИ кварцевого стекла, ВНИИРГА и ЕРОНЕМ, которые дали результаты, удовлетворяющие требованиям заказчика.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 48 рисунков, 4 таблицы; список цитируемой литературы содержит 205 наименований.

В главе I анализируются современные представления о строении, физико-химических свойствах и получения аморфного кремнезема. Рассматриваются известные из литературы способы модификации структуры силикагеля: в электрическом поле, термической и термопаровой обработкой.

В главе II разрабатывается и изучается синтез гранулированного силикагеля, рассматривается химическая система для реализации процесса сферообразования, механизмы образования глобул, направленное воздействие на этот процесс, влияние на него электрического поля и определение физико-химических свойств получаемых частиц.

В главе III исследуется кристаллизация силикагеля путем термопаровой обработки глобул. Проследивается изменение структуры глобул при катализирующем действии добавок щелочного металла. Определяются стадии этого процесса.

В IV главе рассматривается лабораторный метод синтеза и модификации структуры кремнезема.

Апробация работы. Основное содержание работы докладывалось на II-ом Всесоюзном симпозиуме по активной поверхности твер-

дых тел в г.Тарту в 1977 году и на ежегодных конференциях ИОНХ им. Н.С.Курнакова в 1976 и 1978 годах.

Публикации. По результатам выполненных исследований имеется 6 публикаций.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Выбор химической системы для реализации процесса сферообразования.

Первостепенными требованиями, предъявляемыми к сырью для плавки кварцевого стекла являются: большой насыпной вес, определённый гранулометрический состав /0,1 - 0,5мм/, чистота продукта и отсутствие газовых и жидкостных включений. Лучше всего этим требованиям удовлетворила бы гранулированная крупка, состоящая из кристаллической модификации кремнезёма.

Однако прямой синтез кварцевой крупки не известен. Поэтому приходится для её получения или дробить полученные в результате длительного синтеза большие монокристаллы кварца или переводить в кристаллическую модификацию аморфный силикагель. Причем получение аморфного продукта идёт на несколько порядков быстрее, чем получение кристаллов. И, если силикагель будет удовлетворять всем вышеперечисленным требованиям, кроме большого насыпного веса, а по последнему не принципиально уступать кварцевой крупке, то он сам будет являться хорошим сырьём для плавки кварцевого стекла.

Выполняя требование по определённому гранулометрическому составу, необходимо организовать химический процесс так, чтобы грануляция происходила непосредственно в ходе синтеза силикагеля. Если для выполнения этого требования использовать эмульгирование одного из реагентов синтеза, то, учитывая размеры частиц силикагеля, приходится работать в неустойчивой

области крупных частиц дисперсной фазы. Такой вид эмульсии принято называть дисперсией.

Характерной чертой дисперсии является крайняя неустойчивость дисперсной фазы. Для получения твердых частиц силикагеля, равных по размеру частицам дисперсной фазы, надо чтобы второй, растворимый в дисперсионной среде реагент синтеза, прежде чем вступать в реакцию с первым, продиффундировал внутрь дисперсной частицы. Но это невозможно, т.к. в дисперсии время диффузии соизмеримо или больше времени жизни капли. Следовательно, для проведения реакции в капле требуется её стабилизировать. Применять для этой цели ПАВ нельзя, т.к. потом очень трудно будет производить от него очистку силикагеля, которая необходима ввиду того, что ПАВ является источником загрязнения продукта /например, углеродом/. Поэтому для стабилизации надо применить такой реагент, который сам участвовал бы в образовании кремнекислородных фрагментов силикагеля, но только на поверхности капли и за время, меньшее времени существования капли без стабилизатора.

Вышеперечисленные требования вместе с требованием инертности дисперсионной среды к веществам, приводящим к появлению твердой фазы, и определяют те условия, которые позволяют синтезировать гранулированный продукт. Плотность и чистота силикагеля варьируется путём изменения начальных условий реакции, а также квалификацией реактивов.

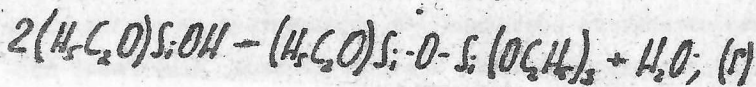
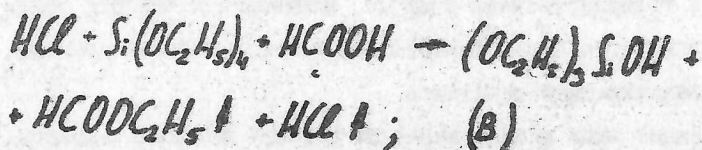
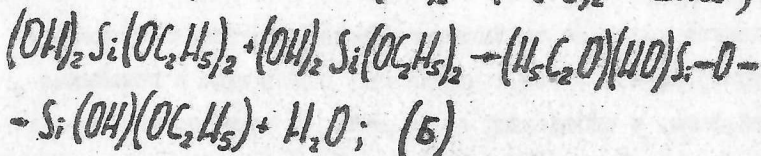
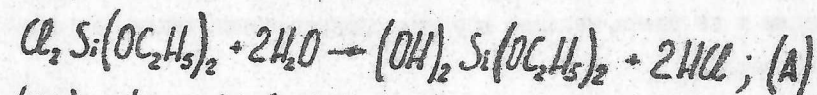
Проведённые нами исследования по подбору исходных веществ синтеза силикагеля позволили нам остановиться на этидах кремнёвой кислоты как основного вещества синтеза, чему также способствовал факт уже налаженного производства тетраэтоксисилана "осч". Причем тетраэтоксисилан участвует в проведении реак-

ции внутри капли, а стабилизирующим агентом является галоидоэфир - диэтоксидхлорсилан.

Взаимное сочетание способности эфиров кремнёвой кислоты растворяться в предельных углеводородах ряда гептан - тетрадекан, представляющих собой дисперсионную среду, которая не принимает участие в химической реакции, с нерастворимостью в этой же среде муравьиной кислоты, приводящей к образованию дисперсной фазы и оптимальной скоростью реакций функциональных групп названных веществ, придаёт достаточную гибкость и завершённость составленной реакционной системе.

Механизм образования глобул.

Образование сферических частиц силикагеля начинается с образования дисперсии, когда после включения мешалки в неполярную среду предельного углеводорода добавляют муравьиную кислоту. После чего в этот же реакционный сосуд добавляют заранее приготовленный раствор диэтоксидхлорсилана в тетраэтоксидсилане. При этом происходит ряд реакций:



Реакция (A) начинается первой и обусловлена наличием в муравьиной кислоте определённого количества воды. Как только в результате реакции образовалась гидроксильная группа, она тут же реагирует с себе подобной с образованием димера и воды, которая опять может вступать в реакцию с диэтоксидхлорсиланом. Поэтому при наличии воды на поверхности капли галоидные связи, ввиду большой своей реакционной способности, первыми вступают в реакцию с водой с образованием силанола, который при наличии рядом с собой подобного же, ещё быстрее вступает в реакцию конденсации. Таким образом строится стабилизирующая каплю поверхностная сетка.

Одновременно начинается диффузия тетраэтоксисилана внутрь капли и его объёмная реакция с муравьиной кислотой.

Конечной стадией всех реакций является образование силоксановой связи, т.е. фрагмента структуры силикагеля.

Как видно из реакции (B), в результате взаимодействия этокси групп с кислотой образуется побочный продукт - легколетучий эфир. Его образование, наряду с образованием HCl, приводит к вскипанию жидкости. Получается своеобразный перемешивающий эрлифт, который влияет на качество дисперсии.

Первоначально образованная мешалкой дисперсия муравьиной кислоты в неполярной среде нарушается при добавлении значительного количества эфиров кремнёвой кислоты, а существование перемешивающего потока выделяющихся летучих веществ приводит к нивелировке зависимости диаметра глобул от числа оборотов мешалки и решающему влиянию на параметры продукта соотношения компонентов реакционной смеси. Роль мешалки сводится к образованию достаточно большой первоначальной поверхности реакции, обеспечивающей интенсивное выделение летучих веществ. В тонких

же слоях реакционной смеси образование дисперсии происходит под действием только летучих продуктов без участия мешалки.

Зависимость глобулообразования от соотношения компонентов представлена на рис. I.

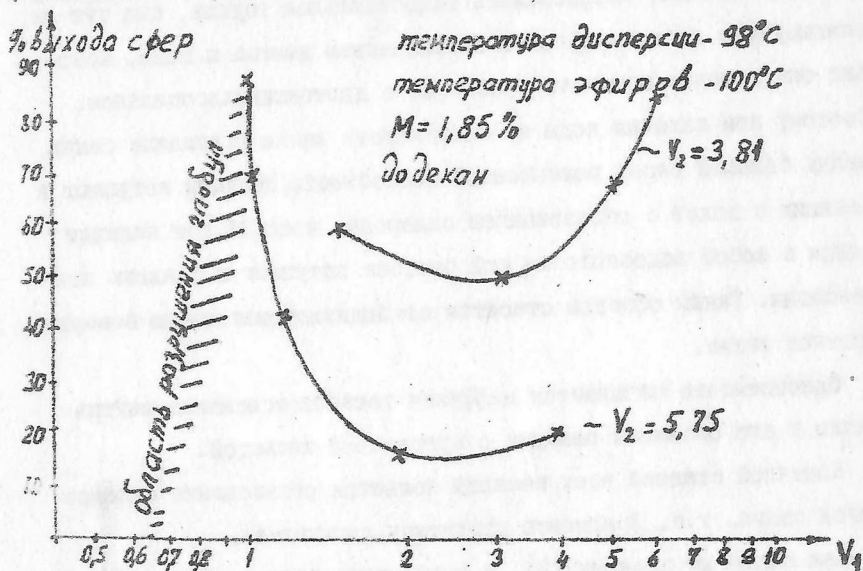


Рис. I. Процент выхода сферического силикагеля в зависимости от отношения объёмов неполярной среды и кислоты. V_2 - отношение молей кислоты к числу молей тетраэтоксисилана. M - процент молей диэтоксидхлорсилана в растворе эфиров.

Правая восходящая ветвь кривой отражает прежде всего изменение динамического режима существования дисперсии, который заключается в постоянном распаде и коалесценции дисперсной фазы. Рост процентного выхода глобулярного продукта в правой ветви обусловлен увеличением длительности жизни капель. Время существования самостоятельной капли оказывается достаточным для закрепления её формы в процессе реакции. Естественно, что

следствием изменения динамического режима является уменьшение диаметра глобул, что при сохранении общей массы муравьиной кислоты приводит к возрастанию суммарной поверхности дисперсных частиц, т.е. к уменьшению количества диэтоксидхлорсилана, приходящегося на единицу поверхности капли. Такое уменьшение с некоторого момента должно приводить к снижению процентного выхода глобул. Так онс и происходит. Если продолжить линию кривую на рис. I вправо, то после некоторого максимума начнётся снижение выхода сфер.

Этим же фактором - изменением количества диэтоксидхлорсилана на единицу площади поверхности капли обусловлена левая восходящая ветвь кривых на рис. I. Тут относительное увеличение массы кислоты приводит к более частым актам коалесценции, что ведёт к увеличению диаметра частиц и уменьшению суммарной поверхности капель. Но дальнейшее увеличение объёмной доли кислоты приводит к такому тесному контакту капель, что диэтоксидхлорсилан начинает взаимодействовать не только с поверхностью одной капли, но успевает образовать "мостики" между двумя дисперсными частицами. Такой мостик не стабилизирует каплю, а создаёт неустойчивый режим движения двух слабо связанных сфер и при коалесценции этих капель оказывается не на поверхности, а в объёме новой частицы.

Направленное воздействие на процесс глобулообразования.

Воздействие на процесс глобулообразования с целью увеличения процента выхода сферического продукта, увеличения его плотности и получения определённого гранулометрического состава можно проводить как изменением соотношений компонентов реакционной системы, так и изменением начальных температур последних.

Для обеспечения полноты прохождения реакции ашидолиза отношение числа молей кислоты к числу молей тетраэтоксисилана должно оставаться близким к значению равному пяти. Замена одного углеводорода другим не приводит к принципиальным изменениям, хотя при использовании наиболее лёгких из них наблюдается некоторое уменьшение диаметра глобул.

Конечная операция в цепи приготовления реакционной системы состоит в добавлении раствора эфиров кремнёвой кислоты в дисперсию, образованную кислотой в неполярной среде. Если температуру последней определить как температуру дисперсии, то можно назвать три основных параметра сильно влияющих на ход реакции: отношение объёмов неполярной среды и кислоты, мольный процент диэтоксидилхлорсилана в растворе эфиров и температура дисперсии /изменение температуры раствора эфиров эквивалентно при соответствующем пересчете изменению температуры дисперсии/.

Три эти величины можно рассматривать только комплексно, т.к. каждая из них влияет на ряд параметров, многие из которых являются общими, что приводит к взаимной зависимости всех трёх величин. К числу таких зависимых параметров можно отнести скорость диффузии, константы скоростей проходящих реакций, времена жизни частиц, их диаметр и др.

Всё это приводит к сложным зависимостям, определяющим конечный продукт, и которые за неимением места мы не можем здесь рассмотреть. Влияние трёх наиболее существенных параметров синтеза на выход сферического продукта представлено на рис.2.

Как видно из рис.2, мы можем свободно выбирать условия синтеза для достижения практического выхода сферического продукта /годного для дальнейшей обработки/ равного 100%. Однако кроме процента выхода есть ещё два контролируемых параметра: плот-

плотность и размер частиц.

% выхода глобул

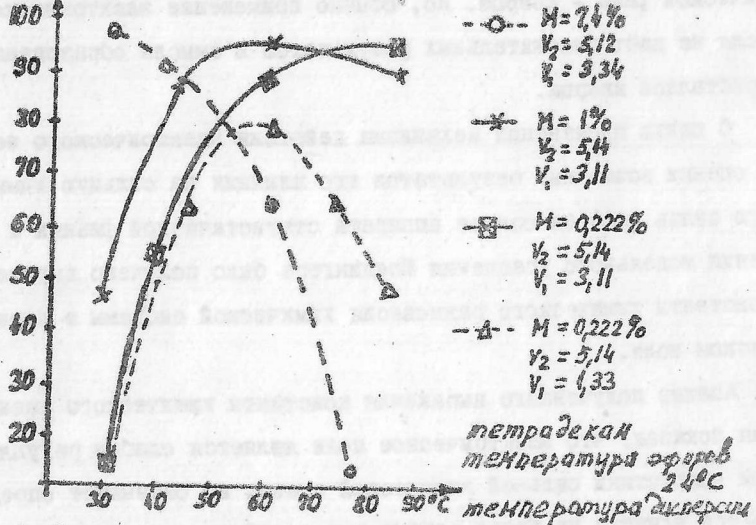


Рис. 2. Влияние температуры дисперсии на процент выхода глобулярного силикагеля.

Плотность частиц зависит от всех трёх начальных параметров синтеза, но наиболее сильно и однозначно от температуры дисперсии - при её уменьшении плотность возрастает и достигает максимального значения равного $2,37 \text{ г/см}^3$.

Размер глобул не является критическим параметром, т.к. задаётся в относительно широком диапазоне - примерно $0,1 - 0,5$ мм, что позволяет свободно обращаться с начальными параметрами синтеза, получая годным конечный продукт, хотя зависимость размера от начальных параметров носит нелинейный характер.

Влияние электрического поля.

Важным фактором влияния на структурообразование может быть электрическое поле. Занимаясь экспериментальным изучением его воздействия на структурообразование силикагеля, С.Л. Бушко и

П.М.Стадник при напряжённости поля, равном 5 кв, в одном из своих опытов получили зарегистрированные рентгеном следы кристаллической фазы - кварца. Но, обычно применение электрического поля не даёт положительных результатов в смысле образования кристаллов кварца.

С целью прояснения механизма действия электрического поля и оценки возможных результатов его влияния на сильную химическую связь нами на основе аппарата статистической физики и решения модельного уравнения Шредингера было получено выражение константы химического равновесия химической системы в электрическом поле.

Анализ полученного выражения константы химического равновесия показал, что электрическое поле является слабым регулятором энергетики сильной химической связи, но оказывает определённое влияние на более слабые взаимодействия и может вызывать такие эффекты, как конформационные превращения и изменение константы химического взаимодействия при диссоциации молекул.

И, действительно, как показано в более поздних работах /Бенденберг, Бегги 1977 г./, электрическое поле меняет ориентацию OH - групп силиката, но не влияет на их колебания в ИК - области.

Свойства полученных частиц силиката.

Направленно воздействуя на процесс синтеза сферических частиц, можно получать большой спектр сортов такого сферического силиката, который изображён на рис.3. Как видно из фотографии, незначительный процент продукта имеет отличную от сферы форму. Сферическая форма не является самоцелью гранулообразования. Несферические частицы тоже пригодны для дальнейшей кристаллизации потому, что имеют также подходящий размер и свойст-

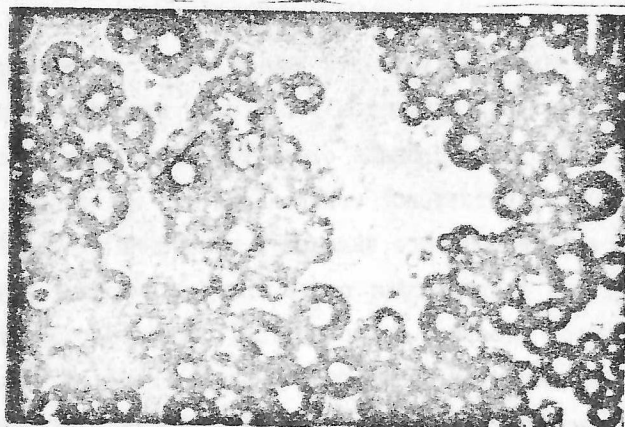


Рис.3. Глобулярный силикагель. Средний размер глобул равен 0,2мкм.

Таблица I.

Свойства отдельных глобулярных образцов.

Образцы	Si	Ca	Al	Ti	Mg	Mn	Fe	Wt
P-247	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
P-248	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
P-246	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	Ca	V	Co	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$	Плотность $\text{г}/\text{см}^3$	% узле- рода		
P-247	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	605,07	2,37	0,019		
P-248	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	387,46	2,35	0,011		
P-246	$3 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	836,9	2,37	0,021		

ва.

Несмотря на большие возможности варьировать свойства получаемых глобул, для всех их сортов характерны некоторые общие черты. Как показало исследование сферического продукта с помощью электронной и оптической микроскопии, ИК спектроскопии, пикнометрии, рентгенофазового анализа и измерений удельной поверхности, глобулы представляют собой плотные аморфные круглые тела с большой удельной поверхностью, структурообразующей единицей которых являются кремнекислородные тетраэдры. Кроме них в глобуле содержится: продукты реакции - вода и этиловый эфир муравьиной кислоты, остаточные этокси группы и некоторое количество молекул предельного углеводорода, составляющих непolarную среду.

Все эти побочные продукты легко удаляются при термической обработке глобул или их кристаллизации.

Данные по химическому анализу глобулярных образцов, проведённого совместно с ВНИИГБА представлены в табл. I. Содержание примесных элементов показывает на перспективность получения силикагеля "осч" предлагаемым методом, т.к. приведённые результаты даны для глобул, полученных из стандартных реактивов квалификации "ч" и "чда".

Термопаровая обработка глобул.

Утя кристаллическое состояние двуокиси кремния является наиболее термодинамически выгодным, реализовать его в процессе синтеза кремнезёма при нормальных условиях сейчас практически не удаётся. Этот факт связывают с большой энергией силоксановой связи, которую надо как-то ослабить, придать ей большую подвижность, необходимую для перестройки структуры. Силоксановая связь настолько сильна, что простое увеличение температуры

не приводит к образованию кварца.

Действительно, повышение температуры внешне не влияло на глобулы, но приводило к удалению побочных продуктов, увеличению насыпного удельного веса и уменьшению удельной поверхности. Только прогрев до 1200 - 1400°C увеличивал подвижность фрагментов силикатея настолько, что отдельные глобулы начинали сростаться друг с другом и образовывали единую прозрачную стекломассу. Одновременно наблюдалась кристобалитизация.

Увеличения подвижности силоксановой связи можно добиться путём введения минерализатора, в качестве которого может выступать вода. При этом температурная область наблюдаемых при термической обработке эффектов заметно снижается, а кристаллизация с образованием кварца наблюдается при температуре выше или равной 300°C.

При термопаровой обработке глобул доминируют два процесса: уплотнение структуры и срастание частиц. Что касается кристаллизации, то она идёт трудно и с нарушением гранулометрического состава.

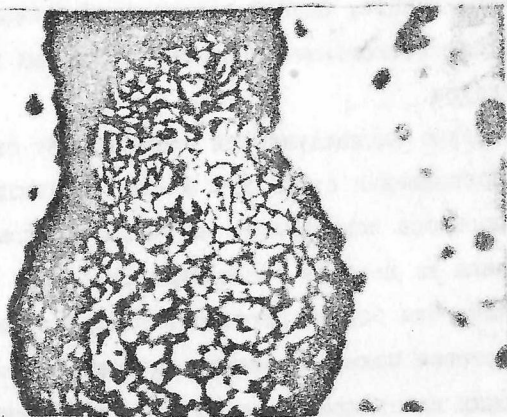


Рис.4. Процесс срастания двух глобул, идущий одновременно с уплотнением структуры.

На рис.4 видно, что уплотнение глобулы сопровождается переходом гладкой поверхности частицы в морщинистую, которая является характерным признаком возникновения центров уплотнения.

Стадии изменения структуры глобулы при катализирующем действии щелочных металлов.

Увеличить подвижность силоксановой связи для достижения более качественной кристаллизации можно введением катализаторов, которыми, в частности, являются щелочные металлы. Как экспериментально и теоретически показано во многих работах, при увеличении процентного содержания щелочного металла на поверхности силикагеля уменьшается порядок связи $Si-O$ и увеличивается её подвижность за счет увеличения энергетического взаимодействия в соседней группировке $Si-O^-$, с которой взаимодействует щелочной металл, компенсирующий отрицательный заряд кислорода и имеющий слабое сродство к электрону.

При добавлении каталитических количеств щелочного металла, с глобулами происходят процессы, аналогичные рассмотренным в предыдущем пункте. Однако температуры превращений снижаются и меняется соотношение скоростей различных процессов перестройки структуры.

Уплотнение индивидуальной глобулы идёт быстрее других процессов превращения структуры и может приводить к следующей стадии процесса, показанного на рис.4, которая проявляется в образовании из центров уплотнения отдельных частиц аморфного силикагеля. Чем больше плотность глобулы, тем меньше её уплотнение, которое прямо не влияет на кристаллизацию. Для получения хороших кристаллов достаточно, чтобы центр кристаллизации возник раньше, чем наступит стадия развала глобулы на отдельные частицы.

Если термическую обработку можно проводить в атмосфере воздуха, а термопаровую или в потоке пара, или в автоклаве, т.к. давление пара не является критическим параметром, то термопаровую обработку надо проводить только в автоклаве при повышенном давлении и температуре, которые определяют концентрации щелочного металла в парах воды. При этом раствор щелочного металла определенной концентрации заливает на дно автоклава, а над ним помещают вкладыши с силикателем таким образом, чтобы последний не контактировал с раствором на протяжении всего времени обработки. Одним из параметров, характеризующих данную систему, является коэффициент заполнения, равный отношению объема раствора к объему автоклава, свободному от силиката.

Экспериментально установлено, что качество кристаллизации будет отвечать условиям, предъявляемым к продукту, начиная с коэффициента заполнения 0,1, температуры 400°C и весовым процентом гидрооксида щелочного металла в растворе не меньше двух. При таких условиях обеспечивается образование больших кристаллов по правилу - одна глобула переходит в один монокристалл.

Надо сказать, что на качество и скорость кристаллизации сильно влияет сорт кристаллизующего силиката, изменения которого могут приводить к сильным вариациям в условиях синтеза кристаллов. Кристаллизация в автоклаве является универсальным методом кристаллизации и может применяться к любым сортам силиката, для которых окончательный режим обработки нужно подбирать только в индивидуальном порядке. Нами детально были исследованы режимы кристаллизации глобулярных образцов, полученных по предлагаемому в диссертации методу, и были опробованы некоторые другие образцы, отдельные из которых кристаллизировались без участия щелочного металла. Однако, при этом кристал-

ли получаются более мелкими.

Зарождение кристаллической фазы происходит на поверхности или в приповерхностном слое глобулы. Причём образующиеся кристаллы ориентируются произвольным образом. На рисунках 5 и 6 показан монокристалл кварца, проросший глобулу в направлении преимущественного роста. Далее, ввиду практически полного отсутствия массопереноса кремния в паровой фазе, его рост в этом направлении прекратится и он будет расти в зоне наличия питательной среды, чем и определяется конечная форма кристалла, показанная на рисунке 7.

Качество кристаллизации определяется числом зародышей кристаллической фазы, приходящимся на одну глобулу. Большое число зародышей приводит к множественной кристаллизации, а маленькое — к распространению фронта кристаллизации на соседние контактные частицы. Для глобулярных образцов всегда удаётся подобрать условия оптимального режима, когда в подавляющем числе случаев одна глобула переходит в один монокристалл.

Ввиду совершенно незначительного массопереноса в автоклавном процессе, образующиеся кристаллы довольно свободно включают в себя присадки, содержащиеся в исходном силикателе, что даёт возможность легировать кристаллическую кружку различными элементами, например, редкоземельными. Используя это свойство, нами была получена легированная кварцевая кружка и сплавлено кварцевое стекло, легированное неодимом.

Время кристаллизации силикателя зависит от его физико-химических параметров и процента примесей, которые затрудняют образование центров кристаллизации. В соответствии с большим набором сортов силикателя и режимом обработки время кристаллизации может колебаться от нескольких часов до нескольких суток.



Рис.5. Кристалл пророс глобулу.

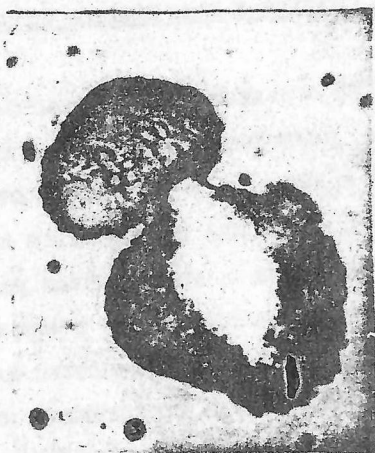


Рис.6. Тот же кристалл, что и изображенный на рис.5, но повернут вместе с глобулой почти на 180° вокруг своей осн.

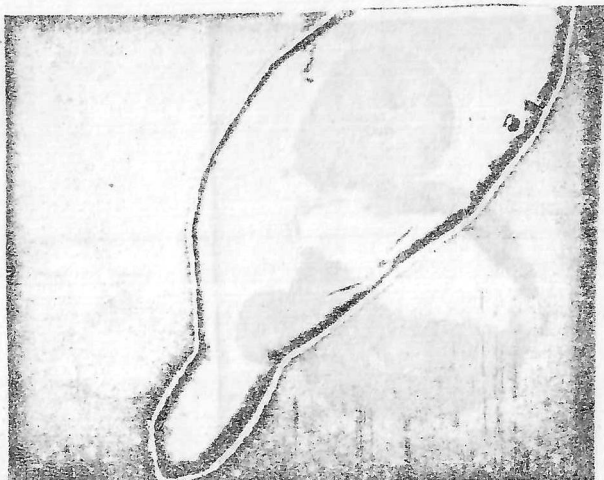


Рис. 7. Монокристалл, образовавшийся из двух глобул разного диаметра. Максимальная длина 0,4 мм.

Лабораторный метод синтеза и модификации структуры кремнезёма.

В настоящей работе не ставилась задача разработки технологического процесса. Но, поскольку, как мы надеемся, предлагаемый метод найдёт своё применение в промышленности, мы считаем целесообразным несколько подробнее остановиться на некоторых моментах синтеза, опробованного в лабораторных условиях.

Все, применяемые для синтеза силиката реактивы /кроме дигидроксиэлоксидана/, выпускаются промышленностью или уже с квалификацией "осч", или их очистка не представляет принципиальных трудностей. Дигидроксиэлоксидан промышленность не выпускает. Поэтому его синтез с учётом необходимой квалификации и образующихся побочных продуктов синтеза вносит некоторые трудности в организацию производства глобул. Но их можно обойти, если вместо дигидроксиэлоксидана использовать тетрахломоксилак, который выпускается промышленностью с квалификацией

"осч". По нашим данным в случае использования тетрахлормоноокси-лана, мольный процент добавки к тетраэтоксисилану надо увеличить в 1,5 - 4 раза в зависимости от начальной температуры дисперсии и объёмной доли муравьиной кислоты. Так, при температуре дисперсии 30°C для обеспечения максимального выхода слёз мольный процент тетрахлормонооксиана должен составлять 10%.

При использовании тетрахлормонооксиана можно организовать замкнутую схему производства, единственным побочным продуктом которой будет хлористый водород.

Вторым наиболее существенным моментом является вопрос организации термпаровой обработки. Уже описанный метод обработки в парах водного раствора щелочного металла даёт хорошие результаты, но при кристаллизации толстых слоёв силикагеля / более сантиметра / начинают сказываться затруднения, связанные с диффузией щелочного металла во внутренние слои образца. Одним из выходов явилось бы предварительное вымачивание, когда перед кристаллизацией на поверхность силикагеля собирают щелочные металлы путём вымачивания последнего в разбавленном водном растворе. В этом случае требуемые количества щелочного металла снижаются до примерно 10^{-2} весового процента, т.к. весь он сразу переходит на поверхность глобул. Однако, такой метод встречает сильные чисто технологические трудности связанные в основном с большим количеством необходимой для обработки воды. Поэтому более рациональным явилось бы всё-таки применение предварительно заливаемого в автоклав раствора щелочного металла в воде с использованием горизонтальных вращающихся автоклавов.

ВЫВОДЫ

1. Исследован механизм формирования структуры кремнезема при дисперсной поликонденсации замещенных эфиров кремневой кислоты, а также структурная релаксация силикагеля при термopаровой обработке.

2. Разработан метод получения сферического силикагеля (на основе тетраэтоксисилана и муравьиной кислоты) заданного гранулометрического состава как исходного сырья для плавки высококачественного кварцевого стекла.

3. Определены физико-химические свойства сферических частиц вытравленного кремнезема. Показано, что полученный сферический силикагель представляет собой плотные пористые аморфные частицы гранулометрического состава 0,1-0,5 мм, пикнометрической плотностью 0,5-2,87 г/см³ и удельной поверхностью, доходящей до 900 м²/г. Последующая термopаровая обработка позволяет уменьшить поверхность до 0,06 м²/г.

4. Определены режимы кристаллизации, при которых происходит переход каждой сферической частицы в один монокристалл.

5. Найден катализатор, позволяющий на несколько порядков уменьшить время кристаллизации и увеличить размеры кристаллов.

6. Определены режимы кристаллизации аморфного кремнезема, позволяющие получить кристаллы кварца в диапазоне размеров 0,01-0,5 мм без дополнительного загрязнения исходного материала.

7. На основании проведенного исследования разработан метод получения особолистого кристаллического кварца и особолистого легированного кварца (РЗЭ и др. элементы), используемого для плавки стекла специального назначения.

8. Метод автоклавного гранулирования аморфного силикагеля с одновременным его переводом в кристаллическую модификацию

прошел лабораторные испытания на образцах ГосНИИ кварцевого стекла, ВНИИРЕА и ЕрОНЕМ и дал результаты, удовлетворяющие требованиям стекольной промышленности.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Г.П.Манасюк, В.А.Онайко, В.Б.Лазарев, Г.П.Будова
ДАН, 1979, 244, №6, 1356.

2. В.А.Онайко, Г.П.Манасюк, В.Б.Лазарев ВХХ 1976, 50,
№7, 1915.

3. М.И.Данчевская, Б.П.Макаров, Г.П.Манасюк, В.А.Онайко,
Г.П.Будова, В.Б.Лазарев Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по активной поверхности твердых тел, г.Тарту, 1977, 57.

4. В.Б.Лазарев, Г.П.Манасюк, В.А.Онайко, Г.П.Будова,
Н.Е.Сергеева Неорганические материалы, 1978, 14, VII, 2090.

5. Авторское свидетельство (по заявке № 2619097/33 с положительным решением от 21.12.78).

6. Авторское свидетельство (по заявке № 2655281/26 с положительным решением от 28.02.79).