

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № _____

000096

УДК [[54.057+54.058]:546.284—31]:666.192

ЗОРЯ ЛЕОНИД НАУМОВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА
КАК СЫРЬЯ ДЛЯ НАПЛАВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

(02.00.01 — Неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

№ 12204-1-07 ДСП от 2.03.90 г.

Москва — 1990

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **В. Б. Лазарев**; доктор химических наук **Г. П. Панасюк**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **К. И. Словецкая**; кандидат химических наук **Е. Е. Виноградов**.

Ведущее предприятие: Научно-производственное объединение «Кварц» г. Ленинград.

Защита состоится 24 апреля 1990 г.

в 10 часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (117071, Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря Специализированного Совета.

Автореферат разослан 20 марта 1990 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Научно-технический прогресс в ведущих отраслях народного хозяйства обусловил быстрый рост потребности в кварцевом стекле. Развитие производства кварцевого стекла привело к дефициту основного сырьевого материала — природного кварца, что, в свою очередь, вызвало необходимость замены его синтетическим диоксидом кремния.

При плавлении аморфный кремнезем и кварц ведут себя по-разному. Кварц при нагревании до $\sim 1700^{\circ}\text{C}$ образует прозрачное стекло, а аморфный кремнезем образует или пенообразный материал, содержащий крупные водные пузыри, или стекло с большим количеством мелких пузырей, в силу чего оно непрозрачно и не может быть использовано в большинстве областей промышленности. Такое поведение аморфного кремнезема зависит в первую очередь от наличия в его структуре воды и гидроксидных групп. Содержание воды в исходном материале является одним из факторов, влияющих на ее концентрацию в кварцевом стекле. Так, в кварцевом стекле, используемом в волоконной оптике, содержание воды должно составлять $\sim 10^{-6}\%$, а в исходном кремнеземе это значение не должно превышать $\sim 10^{-4}\%$.

Исследованию процессов получения безводного аморфного кремнезема посвящено значительное количество работ, однако практически отсутствуют работы, в которых описывается синтез безводного аморфного кремнезема, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к сырью для наплава кварцевого стекла.

Цель работы. Целью настоящей работы явилось исследование процессов получения сырья для наплава высококачественного кварцевого стекла. В таком сырье концентрация газово-жидких включений не должна превышать $10^{-3} - 10^{-4}\%$. При этом должны выполняться обычные требования, предъявляемые к кварцевому сырью: грануло-

метрический состав 0,1 - 0,5 мм, удельная насыпная масса $\geq 1,2 \text{ г/см}^3$, сумма примесей не более $10^{-3}\%$.

В задачи работы входило: исследование процессов получения диоксида кремния в апротонных системах, исключая образование воды или гидроксидных групп при взаимодействии реагентов; разработка способа получения сферических частиц диоксида кремния требуемого диаметра из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и этилсиликата - 40 (ЭТС), получение гранулированного силикагеля и кристобалита из тетрахлорсилана, нахождение условий термообработки, позволяющих прогреть материал при высоких (до 1350°C) температурах, избегая спекания частиц и нарушения гранулометрического состава; исследование процесса кристаллизации аморфного кремнезема, приводящего к получению гранулированного кристобалита.

Научная новизна. Впервые осуществлен синтез диоксида кремния из тетрахлорсилана и диоксида азота, исследовано взаимодействие указанных реагентов. Предложен способ термообработки и кристобалитизации, приводящий к получению гранулированного безводного диоксида кремния за счет создания искусственной межфазной границы. Впервые предложен способ получения и термообработки геля кремневой кислоты, позволяющий получать сырье для непосредственного наплава высококачественного кварцевого стекла. Усовершенствован метод эмульсионной полимеризации для получения сферических частиц диоксида кремния. Исследовано влияние различных способов термообработки на содержание воды в диоксиде кремния.

Практическая значимость работы. Результаты исследований, проведенных по плану научно-исследовательских работ лаборатории термодинамических основ неорганического материаловедения ИОНА АН СССР и в соответствии с координационным планом АН СССР на 1986 - 1990 гг., могут быть использованы в стекольной промышлен-

ности. Гранулированный крстобалит, полученный из ТЭОС, ЭТС или тетраглорсилана, соответствует требованиям по химической чистоте, гранулометрическому составу и удельной насыпной массе, предъявляемым к сырью для наплава кварцевого стекла. Образцы гранулированного диоксида кремния сплавляются в прозрачное кварцевое стекло методами электротермического или газового наплава.

Низкое содержание воды и гидроксидных групп позволяет использовать полученный диоксид кремния в качестве сырья для получения кварцевого стекла, прозрачного в ИК области и использующегося в волоконной оптике и других отраслях промышленности.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертации изложены в 8 публикациях, защищены 2 авторскими свидетельствами. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Основные результаты работы докладывались на научных конференциях в ИОНХ АН СССР (г. Москва, 1988, 1989 гг.); на УШ Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (г. Горький, 1988 г.); на конференции молодых ученых (БЦ СО АН СССР, г. Уфа, 1989 г.).

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 230 страницах, содержит 62 рисунка и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 242 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели исследования, приведена краткая характеристика работы и показаны возможности практического использования ее результатов.

Первая глава (литературный обзор) состоит из четырех разделов, которые посвящены рассмотрению следующих вопросов: сырье

для получения высококачественного кварцевого стекла; аморфный диоксид кремния как исходный продукт для получения кварцевого стекла; способы получения аморфного диоксида кремния; кристаллизация аморфного диоксида кремния.

Анализ литературных данных показал, что имеющиеся методы получения синтетического аморфного и кристаллического диоксида кремния не позволяют получить продукт, удовлетворяющий всем требованиям, предъявляемым к сырью для наплава высококачественного кварцевого стекла. Кроме того, литературный обзор позволил выделить наиболее перспективные направления для решения поставленной задачи.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования и методик приготовления исходных реагентов и стандартных веществ для газо-хроматографического исследования. Приведены технические характеристики исходных веществ, использованных в работе.

Разные стадии процессов дегидратации и кристаллизации диоксида кремния исследовали методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР¹H, рентгено-фазового анализа.

ИК спектры снимали на спектрометрах *Specord 75IR*, *Specord M 80* и *Ur - 20*. Образцы готовили в виде суспензий кремнезема в вазелиновом масле, а также таблеток, прессованных с бромидом калия. Термогравиметрические исследования осуществляли на дериватографе ОД - 103 системы "Паулик - Эрдей" (МОН, Венгрия). Определение содержания воды и других газо-жидких примесей в диоксиде кремния проводили на масс-спектрометре МС - 1301.

Спектры ЯМР¹H (80,13 МГц) получены на импульсном спектрометре ЯМР - *Bruker WP - 80* с внешней ядерной стабилизацией резонансных условий по сигналу дейтеробензола.

Съемку порошковых рентгенограмм проводили в области углов

рассеяния $\theta = 5 - 35^\circ$ на дифрактометре ДРОН - 1,5.

Определение величины удельной поверхности исследуемых образцов проводилось хроматографическим методом (хроматограф Chrom 5 (ЧССР) с использованием изотерм адсорбции CCl_4 или C_7H_{16} . Объем сорбционных пор определяли по адсорбции паров бензола.

Исследование структуры поверхностей образцов проводили на сканирующих электронных микроскопах JEOL JSM - 50 А и JSM - 840 А (Япония).

Содержание примесей-металлов определяли на атомно-абсорбционных спектрофотометрах ААС - 1, ААС - 1N (ГДР) и Хитачи Z - 7000 (Япония).

Газо-хроматографическое исследование апротонных систем проводилось на специализированном хроматографе ХГ - 2302, предназначенном для анализа агрессивных легко гидролизующихся веществ.

В третьей главе приведены результаты синтеза сферического силикагеля и гранулированного кристобалита на его основе.

Для непосредственного использования в качестве сырья аморфный диоксид кремния должен обладать заданным гранулометрическим составом (0,1 - 0,5 мм), удельной насыпной массой ($\geq 1,2$ г/см³) и, кроме того, в нем должны отсутствовать газо-жидкостные включения, мешающие качественному наплаву.

Образование гранул определенного размера возможно уже на стадии получения диоксида кремния, например, при эмульсионной полимеризации. Основным исходным веществом, применяемым для образования сферического силикагеля может быть ТЭОС, что обусловлено распространенностью этого вещества и разработанными для него методиками очистки. ТЭОС способен образовывать дисперсию в неполярной среде.

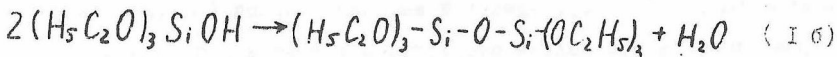
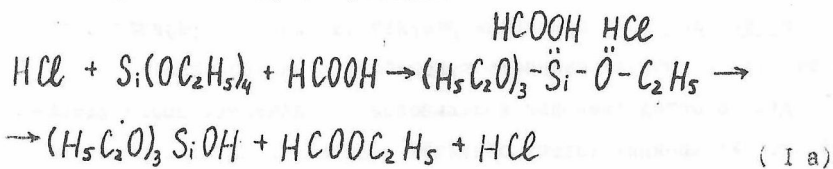
В качестве химически инертной неполярной среды применялись

предельные углеводороды, образующие несмешивающиеся фазы с ТЭОС. Причем, оптимальным является использование жидких углеводородов с наименьшим числом атомов углерода ($C_6 - C_8$), так как они в меньшей степени загрязняют целевой продукт.

Скорость гидролиза ТЭОС при комнатной температуре невелика, что приводит к срастанию и разложению сфер. Значительно быстрее образуются силанольные группы при ацидолизе муравьиной кислотой (МК). Применение карбоновых кислот с большим числом атомов углерода резко уменьшает скорость реакции.

Для фиксации размеров капель необходимо ускорить реакцию ацидолиза. Это достигается за счет введения в систему сухого хлористого водорода в качестве катализатора.

Таким образом, сформирована химическая система для получения силикагеля с частицами сферической формы. В этой системе происходит ряд нижеследующих реакций:



Для синтеза использованы растворы сухого хлористого водорода в ТЭОС в диапазоне концентраций от 0,5 до 1,0 г-моль/л с шагом 0,1 и от 1,0 до 4,0 г-моль/л с шагом 0,5. Для увеличения выхода продукта при сохранении требуемой однородной сферической структуры реакционный сосуд помещали в термостат, в котором (в различных сериях опытов) поддерживали температуру 14, 24, 35, 50 или 60°C. При термостатировании удается получить однородные сферы (диаметр 0,1 - 0,2 мкм) при более, чем 95%-ном выходе продукта.

При 50 и 60°C наблюдается уменьшение размеров сфер и понижение выхода сферических частиц. Это объясняется изменением качества дисперсии.

Решающим фактором при получении сферических частиц является соотношение компонентов: оптимальные значения концентраций хлористого водорода в ТЭОС находятся в диапазоне от 0,8 до 2,0 г-моль/л; количество молей МК на 1 моль ТЭОС должно находиться в интервале от 4,5 до 5; а отношение объема инертной среды к суммарному объему реагирующих компонентов - в диапазоне от 5 до 7.

Полученные образцы аморфного диоксида кремния исследовались методом ИК спектроскопии. В спектрах таблеток кремнезема, прессованных с бромидом калия, не зафиксированы полосы поглощения, характерные для валентных (в области 2800 - 3200 см⁻¹) и деформационных (1400 - 1470 см⁻¹) колебаний связи C-H.

При исследовании синтезированных образцов методами масс-спектрометрии установлено, что в интервале температур от 450 до 550 К происходит удаление МК в количестве 0,03 - 0,05%. Кроме того, при нагревании до 1250 К удаляется 2,9% воды. Примеси ТЭОС не обнаружены.

Замена ТЭОС на ЭТС упрощает получение сферических частиц: не требуется присутствие катализатора, синтез проводится при меньшем количестве инертной среды.

Данные ИК спектроскопии и масс-спектрометрии указывают на присутствие различных форм воды в исследованных образцах диоксида кремния. Поэтому следующим необходимым этапом при получении безводного продукта является термообработка синтезированных сферических частиц.

На рис. 1 представлена зависимость концентрации воды в образцах силикагеля от времени их прогрева при различных темпера-

турах. Исследование проводилось методом ЯМР^{IH} относительно эталонного образца, содержащего 90 ppm воды. Все образцы были получены в оптимальных условиях при температуре 14°C, а затем прогреты при 250°C в течение 2 ч. Исходное содержание воды перед прогревом при 600°C (кривая 1) и при 1100°C (кривая 2) составило ~ 6000 ppm. После прогрева при 600°C в течение 20 ч или после прогрева при 1100°C в течение 6 ч количество воды в сферических частицах оказывается на уровне чувствительности прибора (50 ppm). Дальнейший прогрев (до 36 ч) при 600°C и (до 12 ч) при 1100°C не приводит к уменьшению этой концентрации.

Данные спектроскопии ЯМР^{IH} качественно подтверждаются методом ИК спектроскопии. На рис. 2 приведены спектры образцов сферического силикагеля, прогретых при 1100°C в течение различных промежутков времени.

Кривая 1 относится к образцу, синтезированному в оптимальных условиях и прогретому при 150°C в течение 1 ч для удаления остатков муравьиной кислоты. Кроме полос поглощения, характерных для аморфного кремнезема (475, 800 и 1100 см⁻¹) в спектре присутствуют узкая полоса с максимумом при 3680 см⁻¹, обусловленная колебаниями молекул воды, связанных координационной связью с атомами кремния силикольных групп, и широкая полоса с максимумом при ~ 3420 см⁻¹, указывающая на наличие молекул воды, связанных водородной связью с силикольными группами на поверхности и в объеме структурированного кремнезема. В области деформационных колебаний поверхностных силикольных групп присутствует небольшая узкая полоса с максимумом при 960 см⁻¹.

После прогрева исходного образца при 1100°C в течение 2 ч (кривая 2) уменьшаются интенсивности полос в области валентных колебаний гидроксидных групп (3680 и 3420 см⁻¹), а полоса 960 см⁻¹

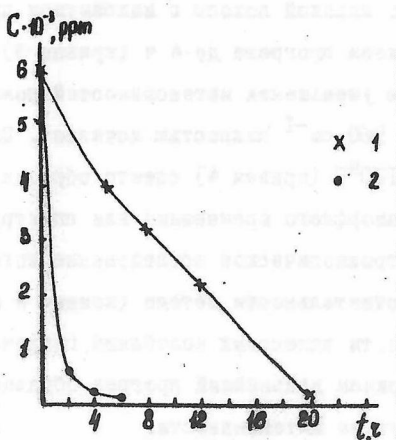


Рис. 1. Зависимость концентрации воды в кремнезема от температуры и времени прогрева: 1 - 600°C, 2 - 1100°C

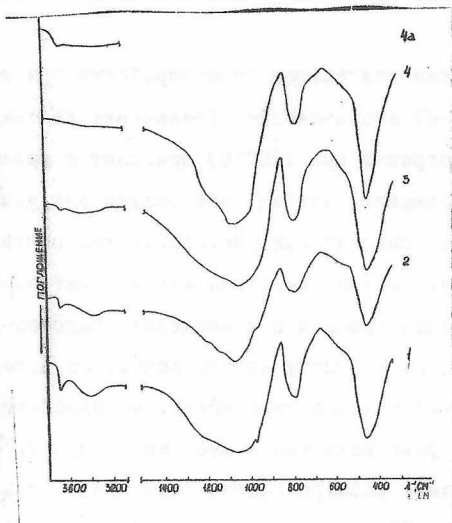


Рис. 2. ИК спектры кремнезема, прогретого без ВР при 1100°C в течение различных промежутков времени.

превращается в плечо широкой полосы с максимумом при 1090 см^{-1} .

Увеличение времени прогрева до 4 ч (кривая 3) продолжает нарастающую тенденцию уменьшения интенсивностей полос 3680 и 3420 см^{-1} , а полоса 960 см^{-1} полностью исчезает. После прогрева в течение 6 ч при 1100°C (кривая 4) спектр образца соответствует спектру безводного аморфного кремнезема или спектру кварцевого стекла. Однако спектроскопическое исследование того же образца на максимальной чувствительности метода (кривая 4 а) позволяет зафиксировать в области валентных колебаний гидроксидных групп полосу 3680 см^{-1} , причем дальнейший прогрев образца (до 12 ч) практически не меняет ее интенсивности.

Таким образом, остаточная концентрация воды, равная $\sim 50 \text{ ppm}$ (по данным спектроскопии ЯМР-Н), обусловлена колебаниями молекул воды, координационно связанных с атомами кремния силанольных групп.

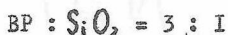
Предварительная длительная термообработка при меньших температурах не уменьшает это значение. Увеличение же температуры до 1200°C (иногда прогрев и при 1100°C) приводит к разложению сфер и слипанию образовавшихся частиц, что сильно затрудняет возможное газоразделение, изменяет гранулометрический состав.

Слипание гранул можно предотвратить за счет образования искусственной межфазной границы при введении вещества-разделителя (ВР), препятствующего контакту частиц исходного порошка. В качестве ВР выбирали тождественное силикагелю, но находящееся в другой более тугоплавкой фазе вещество - кварцевую кружку. Размер частиц ВР должен быть больше размера частиц силикагеля. Варьируя размеры частиц силикагеля и ВР, температуру и время прогрева, можно добиться образования частиц заданного размера. Из данных табл. 1 следует, что чем больше размер получаемых частиц, тем больше

температура для этого требуется. Спекание может начинаться и при 900°C, но тогда размер частиц не будет соответствовать заданному.

Таблица I

Грануляция аморфного силикагеля при объемном отношении



Размер исходных частиц, мм	Размер получаемых частиц, мм	Размер частиц BP, мм	Температура, °C
+ 0,04 - 0,08	+ 0,08 - 0,1	+ 0,16 - 0,25	1000
+ 0,04 - 0,08	+ 0,1 - 0,2	+ 0,25 - 0,5	1000
+ 0,04 - 0,08	+ 0,08 - 0,1	+ 0,16 - 0,25	1100
+ 0,04 - 0,25	+ 0,1 - 0,25	+ 0,25 - 0,5	1200
+ 0,04 - 0,25	+ 0,1 - 0,25	+ 0,25 - 0,5	1100
+ 0,04 - 0,15	+ 0,15 - 0,3	+ 0,5 - 1	900
+ 0,04 - 0,15	+ 0,25 - 0,4	+ 0,5 - 1	1150

Образцы силикагеля, прогретые при 1100°C с BP, исследовались методом ИК спектроскопии (рис. 3). После прогрева в течение 1 ч (кривая 1) в спектре присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3680 и 3400 см⁻¹. Через 2 ч прогрева образца (кривая 2) полоса 3680 см⁻¹ уменьшается, а широкая полоса при 3400 см⁻¹ становится малоинтенсивной. Через 3 ч прогрева спектр образца (кривая 3) соответствует безводному аморфному кремнезему, а через 5 ч прогрева (кривая 4) в спектре появляется полоса с максимумом при 622 см⁻¹, характерная для кристобалита. Исследование последнего образца при максимальной чувствительности метода также не фиксирует поглощения в области валентных колебаний гидроксидных групп (кривая 4 а). Сравнение ИК спектров кремнезема на рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод: за меньшее время термообработки при прогреве с BP получен продукт, содержащий меньшее количество воды.

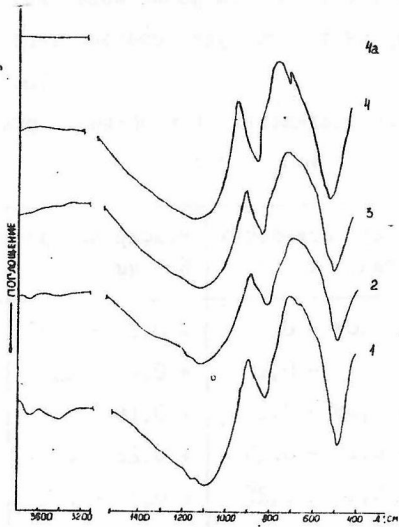


Рис. 3. ИК спектры кремнезема, прогретого с ВР при 1100°C

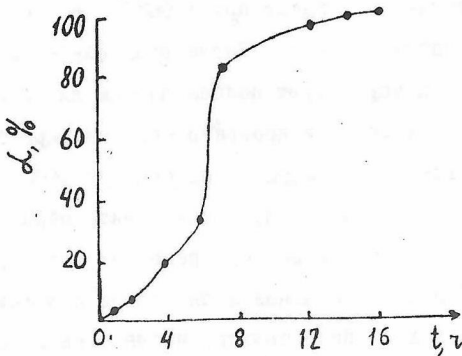


Рис. 4. Зависимость степени кристаллитизации от времени прогрева кремнезема с ВР при 1350°C

Введение искусственной межфазной границы создает хорошие условия для образования кристобалита при температурах $\geq 1100^{\circ}\text{C}$, так как кристаллизация начинается с границы раздела фаз, с поверхности в объем частицы. На рис. 4 представлена зависимость степени превращения силикагеля в кристобалит от времени прогрева при 1350°C . Через 16 ч образование кристобалита практически завершается. Между тем, по литературным данным, продолжительность кристобалитизации без катализатора достигает нескольких суток и при этом либо образуется сплошной блок диоксида кремния, либо для предотвращения спекания используют различные механические приспособления (вибрация, вращение печей и др.)

По данным масс-спектрального анализа содержание воды в 100%-ном гранулированном кристобалите составило 10 ppm. Удельная насыпная масса - $1,25 \text{ г/см}^3$.

Проведено исследование удельной поверхности, сорбционного объема и среднего диаметра пор диоксида кремния при прогреве с ВР и без него.

Таблица 2.

Удельная поверхность (S), сорбционный объем (V_s) и средний диаметр пор (\bar{d}) SiO_2 при прогреве с ВР и без него при 1350°C

Время, ч	Прокаливание с ВР			Прокаливание без ВР		
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{г}$	$\bar{d} \cdot 10^7, \text{ см}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{г}$	$\bar{d} \cdot 10^7, \text{ см}$
2	39,0	3,2	0,33	33,0	1,2	0,15
4	32,4	1,9	0,23	37,1	3,7	0,40
6	35,2	1,2	0,13	50,8	2,2	0,17
8	40,7	0,5	0,05	33,9	4,0	0,47

Прогрев при 1350°C в течение различных промежутков времени

приводит к постепенному уменьшению сорбционного объема и среднего диаметра пор в присутствии ВР и периодическому изменению и, в результате, увеличению этих параметров в отсутствие ВР. Следовательно, при длительном прогреве с ВР окружающая атмосфера не должна так влиять на чистоту продукта, как при термообработке в обычных условиях.

Исследования удельной поверхности и среднего диаметра пор подтверждаются электронномикроскопическими исследованиями соответствующих образцов кремнезема. После прогрева без ВР поверхность диоксида кремния содержит большое количество глубоких трещин, ведущих к разрушению частицы. За счет образования трещин при прогреве без ВР и наблюдается периодическое изменение среднего диаметра пор.

В четвертой главе изложены результаты исследований процессов получения диоксида кремния из тетрахлорсилана.

Взаимодействие тетрахлорсилана с диоксидом азота отрицается в литературе. Однако нами осуществлен синтез силикагеля из $SiCl_4$ и NO_2 при низких температурах (40 - 60°C). Взаимодействие протекало по следующей схеме:

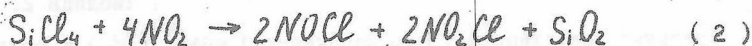
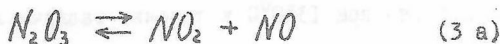
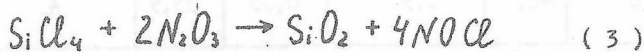


Схема предложена на основе экспериментальных данных и газохроматографических исследований. Выход полученного продукта более 90%, удельная насыпная масса - 0,4 - 0,5 г/см³.

Проведены сравнительные синтезы диоксида кремния из тетрахлорсилана и триоксида или пентоксида азота. При реакции с оксидом азота (III) происходит связывание летучего и неустойчивого продукта NO_2Cl и образование более стабильного и менее летучего - $NOCl$:





Это объясняет большую скорость реакции SiCl_4 с N_2O_3 по сравнению с NO_2 . Аналогично взаимодействию с N_2O_3 протекает реакция с N_2O_5 :

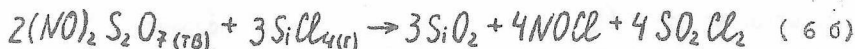
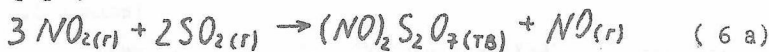


ИК спектры образцов силикагеля, полученных при взаимодействии тетрахлорсилана с диоксидами азота, соответствуют безводному аморфному кремнезему.

Скорость реакции при взаимодействии с диоксидом азота удается увеличить путем добавления в систему диоксида серы. Реакции проводились и в газовой фазе:



и в системе "твёрдая фаза - газ" с предварительным получением соли $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$:



По данным масс-спектрального анализа в образцах зафиксированы примеси соединений азота и серы. ИК спектры соответствуют спектру безводного аморфного кремнезема.

При взаимодействии тетрахлорсилана и иодноватого ангидрида выход полученного диоксида кремния не превышал 75%, а в структуре осадка даже после прогрева при 600°C зафиксирована примесь иода. ИК спектр диоксида кремния, полученного из SiCl_4 и I_2O_5 , соответствует спектру безводного аморфного кремнезема.

Взаимодействие тетрахлорсилана с озоном также приводит к получению безводного аморфного кремнезема, однако, выход его по озо-

ду крайне мал (~2%).

При получении высокочистого диоксида кремния термообработка обычно подвергают либо золи кремневой кислоты, либо порошки. Данных об обработке геля кремневой кислоты очень мало. Нами разработан способ получения и термообработки подобного геля, приводящий к безводному гранулированному продукту. Гель получали гидролизом тетрахлорсилана при интенсивном перемешивании реакционной среды. Подача тетрахлорсилана в воду осуществлялась инъекционным способом. Это интенсифицировало процессы массо- и теплообмена и способствовало получению геля с рыхлой структурой. Такой несформировавшийся гель подвергали прогреву в тонком слое при 1100°C в течение 5 мин, получая продукт, частицы которого имели размер 0,2 - 0,5 мм при насыпной массе 1,2 - 1,3 г/см³. Прогрев при меньшей первоначальной температуре (табл. 3) приводит к разбросу диаметров частиц и уменьшению насыпной массы. Аналогичные недостатки наблюдаются и при увеличении температуры, поскольку происходит частичное спекание образовавшихся гранул.

Таблица 3.

Зависимость гранулометрического состава и удельной насыпной массы SiO₂ от начальной температуры прогрева

Температура t , °C	Диаметр частиц, мм	Удельная насыпная масса, г/см ³
300	0,05 - 2,0	0,70
500	0,05 - 1,0	0,85 - 0,90
800	0,1 - 1,0	0,95 - 1,05
950	0,2 - 0,8	1,05 - 1,10
1100	0,2 - 0,5	1,20 - 1,30
1200	0,2 - 0,6	1,10

Содержание воды в продукте близко к тому содержанию, которое

остается после ступенчатого прогрева образца, начиная с низких температур в течение многих часов (табл. 4).

Таблица 4.

Зависимость содержания воды в S_iO_2 от условий прогрева

№ п/п	Образец, условия прогрева	Содержание воды, $C \cdot 10^4\%$
I	300°C, 2 ч	6271,01
2	№ I, 500°C, 3 ч	4024,50
3	№ 2, 700°C, 3 ч	3457,80
4	№ 3, 800°C, 4 ч	576,30
5	800°C, 4 ч	674,20
6	№ 4, 1000°C, 3 ч	410,15
7	№ 6, 1100°C, 3 ч	132,30
8	№ 7, 1200°C, 3 ч	113,60
9	№ 8, 1350°C, 5 ч	< 50
10	1100°C, 5 мин	150
II	№ 10, 1100°C, 4 ч	
	1200°C, 4 ч	
	1350°C, 5 ч	< 10

Если многочасовой прогрев продлить при 1350°C, то можно получить кристобалит с содержанием воды < 50 ppm, но с нарушенным гранулометрическим составом за счет спекания частиц. Прогрев же образца № 10 при 1100, 1200, а затем 1350°C не нарушает гранулометрического состава, содержание воды в гранулированном кристобалите < 10 ppm, удельная насыпная масса - 1,45 - 1,47 г/см³.

Полученные кристаллы кристобалита не имеют правильной геометрической формы. Поверхность образца № 10 имеет губчатую структуру, величина удельной поверхности - 16 м²/г, средний диаметр пор $1,1 \cdot 10^{-7}$ см. Удельная поверхность образца № II (гранулированный кристобалит) ~ 20 м²/г, а средний диаметр пор $\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ см.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов.

Сферический силикагель, полученный при ацидолизе ТЭОС или ЭТС, содержит значительное количество воды и обладает низкой удельной насыпной массой, а, следовательно, не может быть использован непосредственно для наплава кварцевого стекла. Длительная термообработка при 600 или 1100°C позволяет снизить содержание воды до 50 ppm, однако, удельная насыпная масса при этом не превышает 1,1 г/см³. Кварцевое стекло, полученное из такого материала, содержит значительное количество пузырей.

При прогреве сферических частиц с ВР получается продукт заданного гранулометрического состава. Введение ВР препятствует контакту гранул и их слипанию при высоких температурах, что облегчает дегазацию сырья. После термообработки с ВР при 1350°C образуется гранулированный кристобалит, содержащий 10 ppm воды и обладающий требуемой удельной насыпной массой (~1,25 г/см³). Гранулированный кристобалит из ТЭОС или ЭТС сплавляется в прозрачное кварцевое стекло методами электротермического или газового наплава.

Диоксид кремния, полученный в апротонных системах, содержащих оксиды азота и тетрахлорсилан, удовлетворяет требованиям по химической чистоте, но не имеет необходимого гранулометрического состава и удельной насыпной массы, а, следовательно, нуждается в дополнительной обработке: измельчение, рассев, прогрев с ВР и др. В других апротонных системах получается кремнезем, содержащий апротонные газо-жидкостные примеси.

В результате быстрого прогрева геля кремневой кислоты в тонком слое при 1100°C удается получить продукт требуемых гранулометрического состава и удельной насыпной массы. Однако в образующемся диоксиде кремния содержится около 150 ppm воды. Структура гранулированного кремнезема позволяет прогреть его при 1100 - 1350°C

без ВР, не нарушая при этом гранулометрического состава. Содержание воды в полученном диоксиде кремния (гранулированном кристобалите) менее 10 ppm, удельная насыпная масса - 1,45 - 1,47 г/см³. Полученный материал также сплавляется в прозрачное кварцевое стекло методами электротермического или газового наплава.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез сферического силикагеля путем ацидолиза ТЭОС методом эмульсионной полимеризации. Показано, что использование хлористого водорода в качестве катализатора ацидолиза позволяет получать продукт однородного гранулометрического состава ($d_{\text{частиц}} = 0,1 - 0,2$ мкм). Выход сферических частиц увеличивается при термостатировании реакционной среды. При применении гексана, гептана или октана в качестве инертной среды образующийся диоксид кремния не содержит примеси углерода. Термообработка сферического силикагеля при 600 или 1100°C в течение различных промежутков времени позволяет получать продукт, содержащий 50 ppm воды.

Аналогичный продукт образуется при использовании этилсиликата - 40 в качестве исходного вещества. При ацидолизе этилсиликата не требуется катализатор.

2. Разработан способ термической обработки диоксида кремния, позволяющий увеличить температуру прогрева, не нарушая гранулометрического состава продукта. Способ заключается в перемешивании исходных частиц с частицами вещества-разделителя до начала термообработки. При этом облегчается осушка целевого продукта и могут быть получены частицы заданного размера.

3. Исследован процесс кристаллизации аморфного диоксида кремния при увеличении поверхности раздела фаз за счет добавления вещества-разделителя. При проведении кристобалитизации с веществом-разделителем не требуется введения катализатора, уменьшается про-

должительность процесса. Содержание воды в гранулированном кристобалите 10 ppm, удельная насыпная масса 1,2 - 1,3 г/см³.

4. Впервые осуществлен синтез безводного диоксида кремния из тетрахлорсилана и диоксида азота; исследовано взаимодействие указанных реагентов. Полученный продукт соответствует требованиям по химической чистоте, предъявляемым к сырью для наплава кварцевого стекла, но имеет низкую удельную насыпную массу, неоднородный гранулометрический состав и нуждается в дополнительной обработке (измельчение, рассев, термообработка).

5. Впервые исследовано взаимодействие тетрахлорсилана с диоксидами азота и серы. Полученный безводный диоксид кремния не отвечает требованиям, предъявляемым к гранулометрическому составу.

6. Исследованы взаимодействия тетрахлорсилана с иодноватым ангидридом и озоном. В первом случае образуется продукт, содержащий примесь иода, прочно удерживаемого структурой кремнезема. Во втором случае мал выход диоксида кремния по озону (~2%).

7. Разработан способ получения геля кремневой кислоты с неформированной структурой путем гидролиза тетрахлорсилана. Прогрев геля при 1100°C приводит к образованию гранулированного аморфного кремнезема (диаметр частиц 0,2 - 0,5 мм, концентрация воды 150 ppm). Дальнейшая термообработка позволяет получать гранулированный кристобалит, содержание воды в котором менее 10 ppm, а удельная насыпная масса 1,45 - 1,47 г/см³.

8. Гранулированный диоксид кремния, полученный из ТЭОС, этилсиликата или тетрахлорсилана может быть использован в качестве сырья для наплава высококачественного кварцевого стекла методами электротермического или газового наплава.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Буцкий В.Д., Зоря Л.Н., Лазарев В.Б., Онайко В.А., Панасюк Г.П., Подзолко Л.Г. Синтез диоксида кремния из тетрахлорсилана и диоксида азота и серы. - Журн. неорганической химии, 1988. Т.33. Вып. 10. С. 2457-2461.
2. Зоря Л.Н., Лазарев В.Б., Онайко В.А., Панасюк Г.П. Бабиевская И.З. Синтез безводного диоксида кремния из тетрахлорсилана. - Журн. неорганической химии, 1988. Т. 33. Вып. 10. С. 2462-2466.
3. Зоря Л.Н., Буцкий В.Д., Лазарев В.Б., Онайко В.А., Панасюк Г.П. Синтез высокочистого безводного диоксида кремния из тетрахлорсилана. - Тезисы УШ Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. Горький, 1988. Ч. 2. С. 242-243.
4. Зоря Л.Н., Онайко В.А., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Синтез сферического силикагеля. - Журн. неорганической химии, 1989. Т.34. Вып. 8. С. 1953-1957.
5. Буцкий В.Д., Зоря Л.Н., Лазарев В.Б., Панасюк Г.П., Подзолко Л.Г., Фалькенгоф А.Т. Низкотемпературный способ получения безводного диоксида кремния. - Журн. неорганической химии, 1989. Т. 34. Вып. 9. С. 2194-2198.
6. Зоря Л.Н. Синтез безводного сферического силикагеля. - Тезисы докл. конф. молодых ученых. БЦ СО АН СССР. Уфа, 1989. С. 43.
7. Лазарев В.Б., Панасюк Г.П., Лавров А.В., Буцкий В.Д., Фалькенгоф А.Т., Зоря Л.Н. Способ получения диоксида кремния. - А.С. СССР № 1493614, приоритет 2.II.87, зарегистрир. 15.03.89, МКИ С 01 В 33/12.
8. Онайко В.А., Зоря Л.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Способ получения сферического силикагеля. - А.С. СССР по заявке на изобретение № 4471045/26, приоритет от 01.08.88 г., решение о выдаче А.С. от 27.02.89 г., С 01 В 33/16 (непубликуемое).

