

Л. Я. ШВАРЦМАН, доктор філософії, чл.-кор. АІН України

Е. В. БАЖЕНОВ, канд. техн. наук

ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНОГО ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ (SiO₂) З КВАРЦУ

Резюме. Колоїдний діоксид аморфного кремнію є продуктом на основі мікронізованого порошку діоксиду кремнію (SiO₂). Продукт у великих масштабах затребуваний на ринку через свої видатні адсорбційні властивості. Широко відомий за назвою AEROSIL®. Технологія AEROSIL® заснована на використанні як сировинного компонента чотирихлористого кремнію (SiCl₄), що визначає вартісні, енергетичні та екологічні оцінки процесу. Один із напрямів поліпшення названих техніко-економічних оцінок полягає в пошуку рішень, що виключають використання SiCl₄ з процесу отримання мікронізованого порошку кварцу. У роботі, як альтернативні технології, розглянуто плазмові процеси отримання нанопорошків діоксиду кремнію за схемою, що виключає необхідність отримання SiCl₄. У пропонуваній схемі діоксид аморфного кремнію виробляється за технологією з прямим використанням природного джерела кремнію — кварциту. Технологія реалізується послідовністю технологічних операцій активації частинок кварциту та глибокого енергоефективного очищення кварцу на молекулярному рівні, що дозволяє отримати ультрадисперсний аморфний кремнезем високої чистоти. Виконання технологічних операцій у режимі невисоких температур і без витрат енергії на плавлення матеріалів, повна регенерація реагентів дозволяє забезпечити вимоги економічності, енергоефективності та екологічності виробництва.

Ключові слова: діоксид кремнію, аеросил, AEROSIL®, плазмові процеси, кварцит, аморфний, комплексні сполуки, сублімація, вилуговування.

ВСТУП

Вихідна ідея роботи належить Л. Я. Шварцману, який, на жаль, не встиг її завершити. На основі його ідеї виконано представлене системне дослідження питання одержання колоїдного діоксиду кремнію з кварцу.

Колоїдний діоксид кремнію (SiO₂). Технічна назва — пірогенний діоксид кремнію. Основа — мікронізований порошок. Основний спосіб отримання — взаємодія чотирихлористого кремнію (SiCl₄) із парами води. Реакція екзотермічна. Утворюється безбарвний драглистий осад, що використовується для отримання аеросилу — безводного високодисперсного двооксиду кремнію (оціночно: розмір частинок 5–50 нм, питома поверхня 50–600 м²/г, щільність 160–190 кг/м³).

Компанія Evonik Industries AG (Німеччина) — піонер освоєння способу високотемпературного гідролізу і сьогодні лідер на ринку промислового виробництва нанопорошку діоксиду кремнію (з 1943 р. зареєстровано під брендом AEROSIL®) [1]. Спосіб заснований на швидкому протіканні реакції гідролізу летючого кремнієвого з'єднання в полум'ї гримучого газу (так званий "полум'яний процес") за температури більше 1000 °С:



Створення умов поєднання високої динаміки хімічних реакцій із високою швидкістю фазових перетворень призводить до утворення наночасток SiO₂. Первинні частки в міру переміщення в робочому просторі об'єднуються в агрегати, які агломеруються, створюючи специфічну об'ємну структуру хлоп'яподібну, більшу частину якої займає повітря (до 98 %). Насипна щільність продукту становить 35–150 г/дм³.

Можливості управління умовами реакції забезпечують керовані зміни властивостей одержуваного матеріалу, зокрема це крупність агрегатів аморфного діоксиду кремнію, що формуються внаслідок зіткнення отриманих наночасток SiO₂. Управляючи складом вихідного матеріалу, до складу формованої структури можна вводити наночастинки оксидів Al₂O₃, TiO₂ тощо.

Необхідність застосування спеціальної сировини — у цьому випадку чотирихлористого кремнію — визначає проблеми економічного й екологічного характеру. Рівень проблематичності посилюється в рамках поставлених завдань декарбонізації. Таким чином, в умовах, що склалися, недоліки "полум'яного процесу" полягають у відсутності можливості отримання аеросилу з природних сировинних матеріалів, а так само в складності точного управління розміром частинок і фазовим складом одержуваного нанопорошку.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Базування “полум’яного процесу” на застосуванні чотирехлористого кремнію як сировини є фактором, що визначає потенціал розвитку технології. Отримання чотирехлористого кремнію є енергоємним і екологічно важким, досить складним процесом. Пошуки розв’язання проблем призвели до появи альтернативних способів одержання нанопорошків SiO₂, які наперед зорієнтовані на відмову від використання чотирехлористого кремнію. Такий напрям розв’язання проблеми створює високий потенціал розвитку технології. Рішення у цьому напрямі мають бути енергетично та екологічно ефективними та забезпечені сировинними джерелами.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Варіанти альтернатив — плазмові та променеві процеси. У **табл. 1** наведено характеристики нанопорошків SiO₂ щодо вибірки з низки технологій.

Наведені дані демонструють схожість можливостей порівнюваних технологій за розмірами одержуваних нанопорошків SiO₂. Напрями розвитку технології потрібно шукати в інших технологічних, економічних, екологічних параметрах процесів. Безперечно перевага технологій, заснованих на застосуванні того чи іншого виду плазми — виключення з процесу тетрахлориду кремнію — з відповідними позитивними наслідками виробничого, економічного та екологічного характеру.

Проте нові рішення породжують нові проблеми.

Плазмові (як і променеві) процеси одержання нанопорошків діоксиду кремнію засновані на випаровуванні кремнеземистого матеріалу з розплаву під впливом високих температур (3000–5000 K). Подача енергії призводить до розриву міжмолекулярних зв’язків — формуються процеси плавлення та випаровування. У частині робочої зони, що охолоджується, йде конденсація газової фази — формуються наночастки.

Визначальним ефектом у формуванні наночастки є процес загартування, що задає швидкість охолодження та фазового переходу. Саме загартування визначає зростання зародків, процес формування їх розміру та структури. За температур, що перевищують 1000 °C, порушення режиму загартування призводить до активізації кристалізаційних процесів і аморфний кремній може переходити в кристалічний.

За таких високих температур і високих швидкостей процесу нагрівання випаровуються практично всі речовини сировинного складу, що створює проблеми реалізації концепції ви-

користання цих процесів вихідної сировини з мінімальною підготовкою. Інакше кажучи, це призводить до виникнення проблеми попередньої підготовки сировинних матеріалів із метою коригування їх складу.

Основний кандидат на роль природного сировинного матеріалу — кварцит — порода з високим вмістом діоксиду кремнію, який найчастіше знаходиться в поліморфній модифікації α-кварцу [4].

Кварцит є твердою метаморфічною гірською породою, що складається в основному із зерен кварцу (SiO₂, 95–100 %). Домішки у кварциті — мінерали мусковіт, хлорит, гематит, графіт та ін., а також елементи, що важко видаляються (бор і фосфор), створюють додаткові проблеми отримання діоксиду кремнію необхідної чистоти.

У світі є родовища кварцу та високочистих кварцових пісків із вмістом домішок не більше 0,0001 % мас. Це обмежує ресурси, на які претендує металургія напівпровідникового кремнію та технології отримання високочистого аморфного кремнію.

МЕТА

Таким чином, завдання зводиться до використання сировинних ресурсів нижчої якості, а саме: у побудові технології отримання високочистого високодисперсного діоксиду кремнію на базі кварциту як сировинного джерела, що сприятиме розв’язанню питання ретельної підготовки вихідного сировинного матеріалу. Критерії якості підготовки — рівень чистоти, фракційний склад, економічні та екологічні характеристики виробничих процесів підготовки сировини.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Основою досліджень є теорія металургійних процесів, включаючи теорію активації

Таблиця 1

Розподіл організацій і проєктів за регіонами України*

Характеристика	Середній розмір, нм	Питома поверхня, м ² /г
AEROSIL® OX 50 [1]	5–40	35–65
Таркосіл (~SiO ₂) — з використанням плазмово-дугового методу отримання [2]	20–40	37–39
SiO ₂ — з використанням електронно-променевої технології [3]	40–80	34–68

компонентів, що беруть участь у процесі. Значну частину теоретичної бази досліджень становить термодинаміка хімічних процесів у твердій фазі, кінетика процесів сублімації-десублімації.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Методика досліджень базована на порівнянні металургійних і хімічних процесів використання кварцитів і кварцового піску в отриманні хлорсиланів у технологіях полікристалічного кремнію. Порівняння об'єктивних техніко-економічних показників процесів дає змогу оцінити потенціал розвитку як окремого напрямку, так і можливих об'єднань процесів.

У виконаних дослідженнях використано дані експериментів, оцінок експериментальних робіт і дослідно-промислових виробництв, що отримані з науково-технічних публікацій. У результаті аналізу інформації на підставі досвіду авторів у виробництві напівпровідникового кремнію виконано обґрунтування напрямку розвитку виробництва аморфного кремнію, що розглядається.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На підставі виконаного аналізу процесів енергоефективного очищення матеріалів, що містять кварц (кварцит, кварцові піски) запропоновано ефективну технологічну схему отримання високочистого дрібнодисперсного порошку аморфного кремнезему.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Пропоноване рішення полягає в послідовності операцій багатостадійного перетворення вихідного матеріалу — кварциту — з подальшим використанням отриманих активованих дрібнодисперсних порошоків кварцу в процедурах утворення комплексних твердофазних сполук і їх сепарації шляхом сублімації з метою виділення високочистого дрібнодисперсного аморфного SiO_2 . Укрупнена принципова схема запропонованого процесу наведена на **рис. 1**.

Технологія помелу, що застосовується, забезпечує передачу енергії, що перевищує поріг молекулярних зв'язків між кристалами в їх кон-

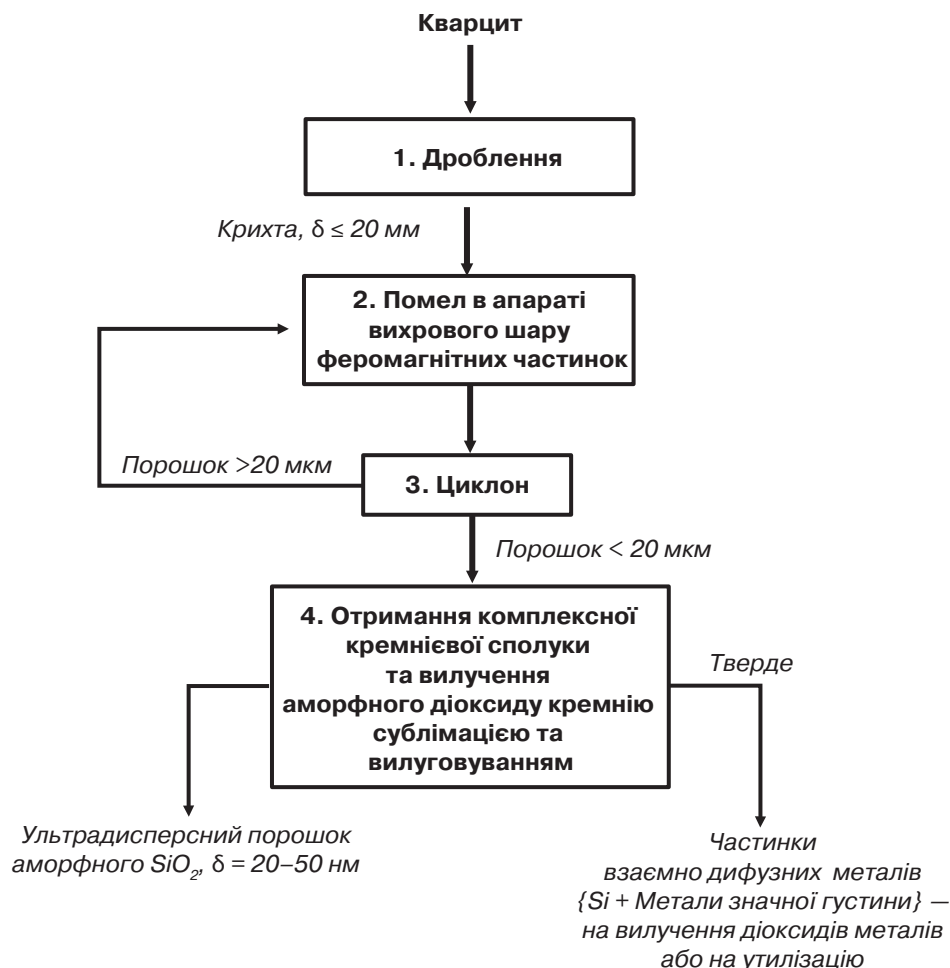


Рис. 1. Принципова схема виділення із кварциту високочистого ультрадисперсного аморфного SiO_2

гломератах і зростках вихідного матеріалу. Процес глибокої деструкції міжкристалічних зв'язків призводить до збільшення реакційної поверхні та забезпечує об'ємну сегрегацію твердих частин оксидів рудного матеріалу, що розрізняються. Виконана таким чином процедура помелу забезпечує на наступних технологічних операціях збільшення швидкостей гетерогенних реакцій, оптимізує витрату реагентів через їх вибірккову активність.

Застосування технології одержання з оксидів металів комплексних сполук, що потім сублімуються за невисоких температур і з подальшою їх сепарацією шляхом послідовності процесів десублімації та вилуговування, дозволяє отримати ультрадисперсний (0,02–0,05 мкм) діоксид кремнію високої чистоти (99,99 % — більш високий рівень чистоти проблематичний через складнощі видалення домішкового бору).

Короткий опис схеми.

1. Дроблення (первинна ударна дробарка).

У складі дробильної установки завантажувальний і приймальний бункери.

Дроблення виконується у дві стадії.

Перша стадія дроблення: камінь у дробарці руйнується ударами елементів, що дроблять, — відбійних молотків ротора. Високий тиск, що створюється, забезпечує руйнування матеріалу за високих швидкостей. Завантажує матеріали вагою до 3 т, розмір шматків 25–250 мм.

Друга стадія дроблення — отримана крихта надходить у накопичувальний бункер. Фракційний склад переходу зі стадії на стадію і на виході дробарки регулюється.

2. Апарат вихрового шару феромагнітних частинок.

Суть процесу полягає у впливі обертового електромагнітного поля на феромагнітні елементи, що інтенсивно рухаються в робочій зоні і створюють так званий вихровий шар (рис. 2) [5]. Подрібнений матеріал знаходиться в динамічній рівновазі змішувача. Висока питома концентрація енергії в одиниці об'єму робочої зони забезпечує швидке та ретельне перемішування, а також активізацію компонентів.

Активація компонентів призводить до збільшення на два пасма швидкостей фізико-хімічних і механо-фізичних реакцій, що забезпечує підвищення продуктивності технологічного процесу на 50 % і більше.

Висока інтенсивність процесу дозволяє отримувати тонкодисперсні — до 0,5 мкм порошки. Управління тониною помелу дозволяє регулювати продуктивністю установки — у цій реалізації, тонина помелу обмежена 20 мкм, що цілком достатньо з урахуванням особливостей наступних технологічних операцій, і водночас забезпечує потрібну продуктивність для балансу з оцінками продуктивності суміжних операцій загального технологічного процесу.

3. Циклон.

Процес виділення частинок твердого повітряного потоку значною мірою залежить від дисперсного складу частинок твердого. У схемі для поширених циклонів типу ЦН ступінь очищення для частинок з умовним діаметром 20 мкм визначена рівнем 99,5 %.

Зазначимо, що циклони надійні, високопродуктивні, недорогі, прості в експлуатації та для інтеграції в загальну технологічну схему. За необхідності збільшення продуктивності зі збереженням ступеня вилучення твердого газозвий потік пропускається через паралельно

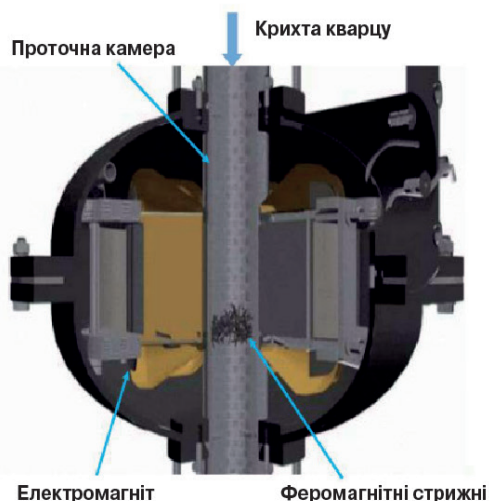
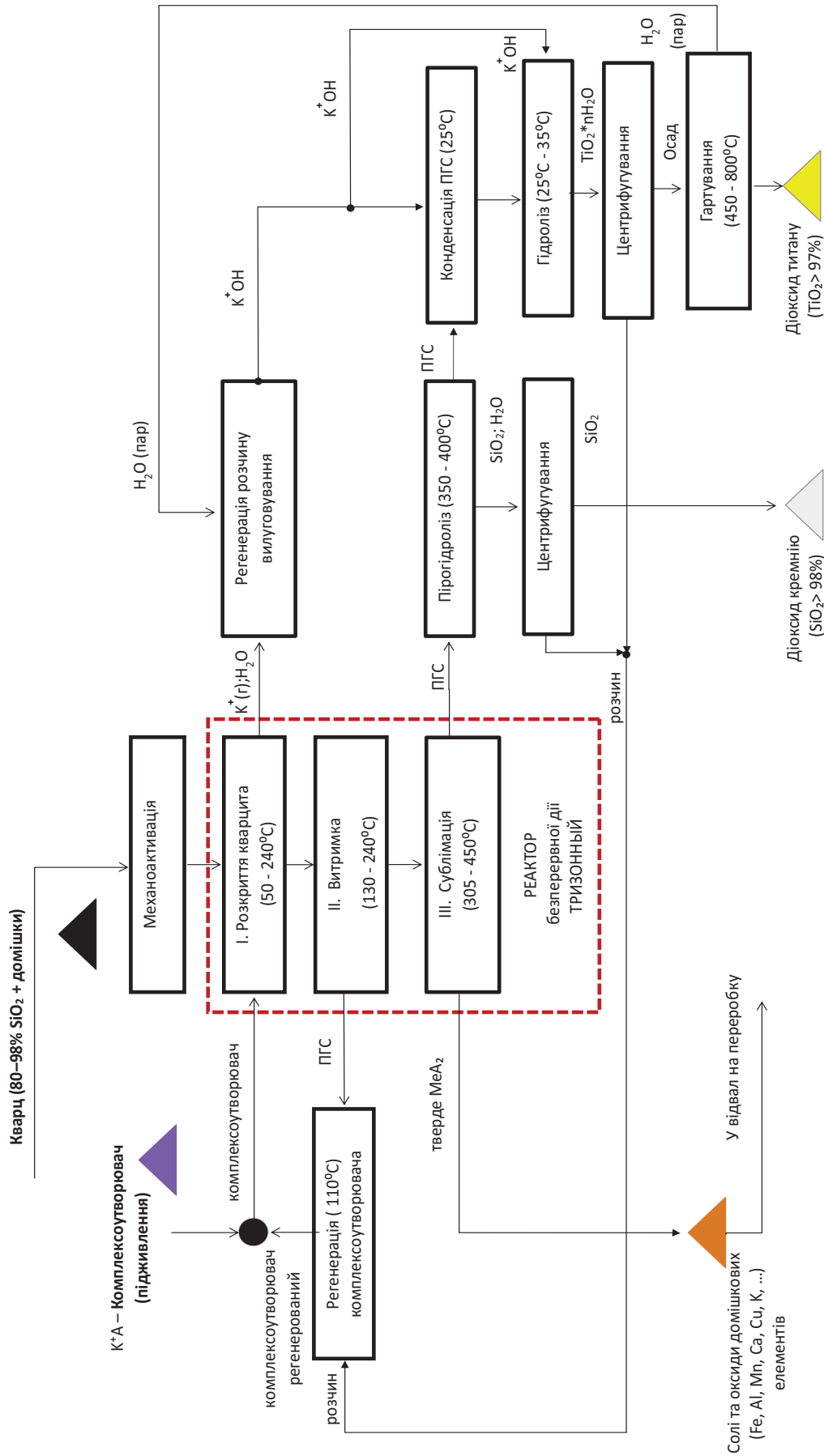


Рис. 2. Загальний вигляд апарату вихрового шару феромагнітних частинок [5]



позначена на схемі К⁺А – комплексоутворювач, К⁺ – катіон, А – аніон

Рис. 3. Принципова схема отримання діоксиду кремнію сублімацією комплексної сполуки

встановлені циклони зменшеного діаметра — формується мультициклонна схема.

4. Ділянка отримання комплексної сполуки кремнію та виділення аморфного діоксиду кремнію сублімацією та вилуговуванням (рис. 3).

Технологія ділянки заснована на одержанні з оксидів металів комплексних сполук із подальшим виділенням цільового продукту (комплексної сполуки кремнію — у подальшому використовуваного для отримання діоксиду кремнію, SiO₂) шляхом сублімації. Вилучення кремнію становить 94–98 %.

Реакції комплексоутворення починаються у твердій фазі вже за температури 50 °С. При підвищенні температури (130–240 °С) процес інтенсифікується в розплаві реагенту-комплексоутворювача. Сублімаційне відділення летких комплексів кремнію (і супутнього титану — за його наявності у вихідному матеріалі) починається за температури 305 °С і для інтенсифікації реалізується при підвищенні температури до 450 °С.

Очищення комплексного з'єднання кремнію від сполук титану реалізується в процесі водного вилуговування — комплексне з'єднання кремнію переходить у розчин, в осаді — з'єднання титану. Відділення осаду реалізується центрифугуванням — після вилуговування на виході гідратований діоксид титану. Діоксид титану (TiO₂) отримуємо прокалюю (450–800 °С).

Водний розчин комплексної десублімованої сполуки кремнію піддається аміачному вилуговування — в осад у вигляді гелю випадає гідратований діоксид кремнію. Фільтрування та прокалювання (310–450 °С) дозволяє отримати ультрадисперсний (0,02–0,05 мкм) аморфний діоксид кремнію (“біла сажа”) високою чистотою (99,99 %). Температурний режим задає швидкість процесу прокалювання.

За зазначеної організації процесу (рис. 3) реалізується повна регенерація реагенту-комплексоутворювача з поверненням його в голову процесу, а регенерація розчину вилуговування забезпечує замкнену його циркуляцію всередині технологічної схеми. Реакції комплексоутворення екзотермічні, що задає потенціал енергетичної ефективності технології, а використання низькотемпературних твердофазних процесів комплексоутворення та сублімації-десублімації зумовлює догляд екологічної й енергетичної ефективності технології.

ВИСНОВКИ

Застосування наведеної в статті технології забезпечує отримання ультрадисперсного аморфного діоксиду кремнію за споживчими

характеристиками, цілком порівняними з якісними показниками AEROSIL®. Завдяки цьому забезпечуються переваги в оцінці собівартості та енергоємності процесу, розширюються можливості за спектром використовуваних сировинних джерел.

Лабораторні та лабораторно-промислові дослідження передбачаються для відпрацювання технологічних і тимчасових режимів для процесів одержання з оксидів металів комплексних сполук, що сублімуються за невисоких температур і подальшої їх сепарації шляхом послідовності процесів десублімації та вилуговування з метою отримання аморфного ультрадисперсного (0,05 мкм) діоксиду кремнію високої чистоти (99,99 %).

Передбачається можливість з високою енергетичною ефективністю використання аморфного діоксиду кремнію високої чистоти у виробництві напівпровідникового кремнію, а запропонована схема адаптована для перспектив використання як вихідна сировина в перспективах робіт авторів за технологією “кремній з піску”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. AEROSIL 200 (АЭРОСИЛ 200). Гідрофільний пірогенний діоксид кремнію. *Evonik Industries AG*. [Електронний ресурс]. — Режим доступу: http://overlack.in.ua/files/Aerosil_200.pdf.
2. Vlasov V. A. Calculation of the melting process of a quartz particle under low-temperature plasma conditions [Electronic resource] / V. A. Vlasov [et al.] // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. Switzerland. — 2016. — Т. 89. — No. 1. — P. 152–156. — Access mode: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016JEPT...89..152V/abstract>.
3. Калінін А. В. Отримання нано-кристалічних композицій керуємим плазмохімічним синтезом [Електронний ресурс] // “Титан 2016”: виробництво та використання в авіабудуванні: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції. — Запоріжжя, 2016. — 152 с. — Режим доступу: https://zp.edu.ua/uploads/dept_s&r/2016/conf/4/Zbirka_tez_Titan.pdf.
4. Гасик М. И. Электротермия кремния / М. И. Гасик, М. М. Гасик. — Днепропетровск : Национальная металлургическая академия Украины, 2011. — 487 с.
5. Апарат вихрового шару ABC, інтенсифікація процесів [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <HTTPS://GLOBECORE.INFO/PRODUCTS/APPARATY-VIHREVOGO-SLOYA/MELNITSA-TONKOGO-POMOLA-AVS/>.

REFERENCTS

1. AEROSIL 200 (AÉROSYL 200). *Hidrofil'nyy pirohennyi dioksyd kremniyu*. *Evonik Industries AG*. *Evonik Industries AG*. [Hydrophilic pyrogenic silicon dioxide. Evonik Industries AG]. Retrieved from: http://overlack.in.ua/files/Aerosil_200.pdf [in Ukr.].
2. Vlasov, V. A. et al. (2016). Calculation of the melting process of a quartz particle under low-temperature plasma conditions. *Journal of Engineering Physics*

and Thermophysics. Switzerland. 89 (1), 152–156. Retrieved from: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2016JEPT...89..152V/abstract>.

3. Kalinin, A. V. (2016). Otrymannia nano-krystalichnykh kompozytsii keruiemym plazmokhimichnym syntezom [Preparation of nano-crystalline compositions by controlled plasma-chemical synthesis]. „Tytan 2016”: vyrobnytstvo ta vykorystannia v aviabuduvanni [“Titan 2016”: production and use in aircraft construction]. Zaporizhzhia. 152 p. Retrieved from:

https://zp.edu.ua/uploads/dept_s&r/2016/conf/4/Zbirka_tez_Titan.pdf [in Ukr.].

4. Gasik, M. I., & Gasik, M. M. (2011). Elektrotermiya kremniya [Silicon electrothermia]. Dnepropetrovsk, 487 p. [in Russ.].
5. Aparat vykhrovoho sharu AVS, intensyfikatsiia protsesiv. [ABC vortex layer apparatus, process intensification]. Retrieved from: [HTTPS://GLOBECORE.INFO/PRODUCTS/APPARATY-VIHREVOGO-SLOYA/MELNITSA-TONKOGO-POMOLA-AVS/](https://GLOBECORE.INFO/PRODUCTS/APPARATY-VIHREVOGO-SLOYA/MELNITSA-TONKOGO-POMOLA-AVS/) [in Ukr.].

L. Y. SCHWARZMAN, Doctor of Philosophy, Corresponding Member of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

E. V. BAZHENOV, PhD in Engineering

OBTAINING COLLOIDAL SILICON DIOXIDE (SiO₂) FROM QUARTZ

Abstract. Colloidal amorphous silica is a product based on micronized silicon dioxide (SiO₂) powder. The product is in large demand on the market due to its outstanding adsorption properties. It is widely known as AEROSIL®. The AEROSIL® technology is based on the use of silicon tetrachloride (SiCl₄) as a raw material component, which determines the cost, energy and environmental assessments of the process. One of the ways to improve these technical and economic assessments is to find solutions that eliminate the use of SiCl₄ from the process of producing micronized quartz powder. As an alternative technology, we consider plasma processes for the production of nano-powders of silica according to a scheme that eliminates the need to produce SiCl₄. In the proposed scheme, amorphous silicon dioxide is produced using a technology with direct use of a natural source of silicon – quartzite. The technology is realized by a sequence of technological operations of activation of quartzite particles and deep energy-efficient purification of quartz at the molecular level, which allows to obtain ultrafine amorphous silica of high purity. Performing technological operations at low temperatures and without energy consumption for melting materials, complete regeneration of reagents allows us to meet the requirements of cost-effectiveness, energy efficiency and environmental friendliness of production.

Keywords: silica, aerosil, AEROSIL®, plasma processes, quartzite, amorphous, complex compounds, sublimation, leaching.

ІНФОРМАЦІЯ ПРО АВТОРІВ

Шварцман Леонід Якович — доктор філософії, чл.-кор. АН України, Лауреат премії Ради Міністрів СРСР (1985 г.), науковий консультант Офіційного представництва в Україні Міжнародного інформаційного центру А. Нобеля

Баженов Євгеній Васильович — канд. техн. наук, науковий консультант Офіційного Представництва в Україні Міжнародного інформаційного центру А. Нобеля; +38 (098) 285-95-03; bazeugen@gmail.com; ORCID: 0000-0002-2889-788X

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Schwarzman L. Y. — Doctor of Philosophy, Corresponding Member of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine, Laureate of the USSR Council of Ministers Prize (1985), Scientific Advisor to the Official Mission of the Nobel International Information Center in Ukraine

Bazhenov E. V. — PhD in Engineering, Scientific Advisor to the Official Mission of the Nobel International Information Center in Ukraine; + 38 (098) 285-95-03; bazeugen@gmail.com; ORCID: 0000-0002-2889-788X

