

И. М. Терещенко, канд. техн. наук, доц.
Б. П. Жих, мл. науч. сотр.
И. Н. Казакова, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ОСАЖДЕННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В настоящее время, дисперсный диоксид кремния – один из важнейших компонентов, обеспечивающих получение легких, прочных, качественных цветных резин для изготовления шин, подошв в обуви, прорезиненных тканей, изделий санитарии, гигиены и др.

Использование белой сажи как наполнителя каучуковых композиций (и не только) обеспечивает повышение диэлектрических свойств, клейкости и износостойкости резины.

Получаемые изделия обладают высокими показателями относительного удлинения, износо- и изгибоустойчивостью, сопротивлением тепловому старению, в сравнении с техническим углеродом.

Благодаря его активности прочность изделий на основе синтетического каучука повысилась практически в 10 раз, а из натурального – почти в два раза. В итоге содержание кремнезёмистого наполнителя в резиновых смесях непрерывно возрастает и достигает в настоящее время 100 кг SiO₂/100 кг смеси.

Кроме того, синтетический диоксид кремния находит применение в производстве зубных паст, в качестве добавки и вспомогательного вещества в пищевой и фармацевтической промышленности, в компьютерной и медицинской технике, в производстве катализаторов и адсорбентов.

Основными потребителями осажденного диоксида кремния в мире являются: производство автомобильных шин 46,7 %; косметические и гигиенические средства 32,1 %; производство пива 10,8 %; лакокрасочная промышленность 6,7 %; иное 3,6 %.

В настоящее время повсеместно отмечается заметный рост потребности промышленности в целом в различных типах аморфных кремнезёмов. Общемировая потребность в аморфном SiO₂, в том числе нанодисперсном, составляет около 1 млн. тонн.

Наибольшими промышленными возможностями по его производству обладают европейские фирмы «Ivonik industries AG» (Германия), «Rhodia» (Франция), «AKZO» (Голландия), растут мощности китайских и корейских производителей.

Ожидается, что рост рынка обувной, резиновой и резинотехнической отраслей в Азии, приведет к дальнейшему росту потребности в нанокремнезёмах.

Для отечественного рынка нанодисперсного кремнезема – вещество малоизвестное. Более 90 % диоксида кремния завозится в Россию из-за рубежа, а в Республике Беларусь его производство вовсе не налажено, у отечественных предприятий есть хорошие шансы стать поставщиком данного вида продукции, решить проблему импортозамещения в стране.

Белорусский, как и российский рынок аморфного диоксида кремния в последние годы активно развивается, независимо от показателей, которые демонстрирует экономика страны в целом, хотя многие потенциальные потребители до сих пор не осведомлены о тех преимуществах, которые дает это вещество. Именно поэтому этот рынок обладает высокой инвестиционной привлекательностью и хорошими перспективами для дальнейшего роста.

В Республике Беларусь белая сажа не производится, она только импортируется, причем объёмы импорта непрерывно возрастают.

По данным, предоставленным таможенным комитетом, по импорту диоксида кремния, в 2016 г потребление составило 2718 т на сумму 3,927 млн.\$, а в 2018 г – 3624 т на сумму 5,958 млн.\$.

Обращает на себя внимание средняя стоимость осажденного SiO_2 , рассчитанная на основе приведенных данных – 1643,9 \$/т.

В качестве базового предприятия для освоения разработанной в БГТУ технологии нанодисперсного кремнезема предлагается ОАО «Домановский ПТК», главной сферой деятельности которого является производство растворимых силикатов щелочных металлов (жидкого стекла) – основного вида сырья для получения белой сажи.

В настоящее время предприятие переживает не лучшие времена, поскольку экспортноориентированные производственные мощности ОАО «Домановский ПТК» составляют около 25 000 т жидкого стекла, в то время как промышленность РБ потребляет около 6000–7000 т/год.

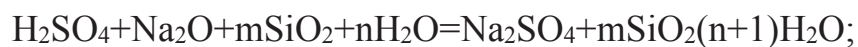
Резкое снижение экспортных поставок жидкого стекла привело к ухудшению экономических показателей деятельности предприятия. Выходом из сложившейся ситуации могло бы явиться освоение производства нового вида продукции на основе жидкого стекла, востребованного на рынках и, к тому же, обладающего высокой прибавочной стоимостью в сравнении с жидким стеклом.

Нанодисперсный диоксид кремния в полной мере отвечает указанным выше требованиям.

На основе предварительно проведенного анализа способов получения осажденного диоксида кремния (ОДК) выбран периодический

способ сернокислотного осаждения SiO_2 из промышленно получаемого жидкого стекла – растворимого силиката натрия.

Выбранный способ включает следующие стадии: осаждение диоксида кремния в ходе следующей реакции:



фильтрация полученного раствора; промывка осадка; его диспергирование; сушка и измельчение продукта.

Проведенными исследованиями показано, что стадию осаждения целесообразно проводить исходя из сильно разбавленных растворов исходных реагентов в несколько этапов, включающих:

- получение водного базового раствора с $\text{pH}=4$;
- одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при постоянном значении pH , при нагреве до определенной температуры и перемешивании;
- увеличение значения pH до 7–10;
- вновь одновременное введение силиката и подкисляющего реагента при сохранении принятого значения pH ;
- снижение значения pH (менее 6).

Для быстрого достижения гомогенности реакционной смеси, а также поддержания требуемых значений pH необходимо интенсивное перемешивание содержимого реактора с частотой не менее 400 мин^{-1} . Установлено, что конечные свойства белой сажи, такие, как удельная поверхность частиц, сорбционный объем, плотность могут регулироваться за счет варьирования концентрации реагентов, скорости их подачи в реактор, температуры на каждой стадии синтеза, интенсивности перемешивания, значений pH и другое.

Следует также отметить высокую вязкость отфильтрованного субстрата, и, как следствие, необходимость стадии его разжижения без дополнительного введения воды, поскольку при этом возрастают затраты на последующую стадию – обезвоживание осадка, для чего используются как введение флокулянтов, так и обработка ультразвуком.

В настоящей работе рассмотрено влияние одного из влияющих факторов на качество конечного продукта, а именно, температуры синтеза в период формирования зародышей.

На начальных стадиях разработки технологического процесса она составляла $80 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем было опробовано ее снижение до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ при сохранении неизменными значениями остальных параметров осаждения.

На рис.1 и в таблице представлены изотермы адсорбции азота для полученных образцов, а также значения удельной поверхности и сорбционного объема.

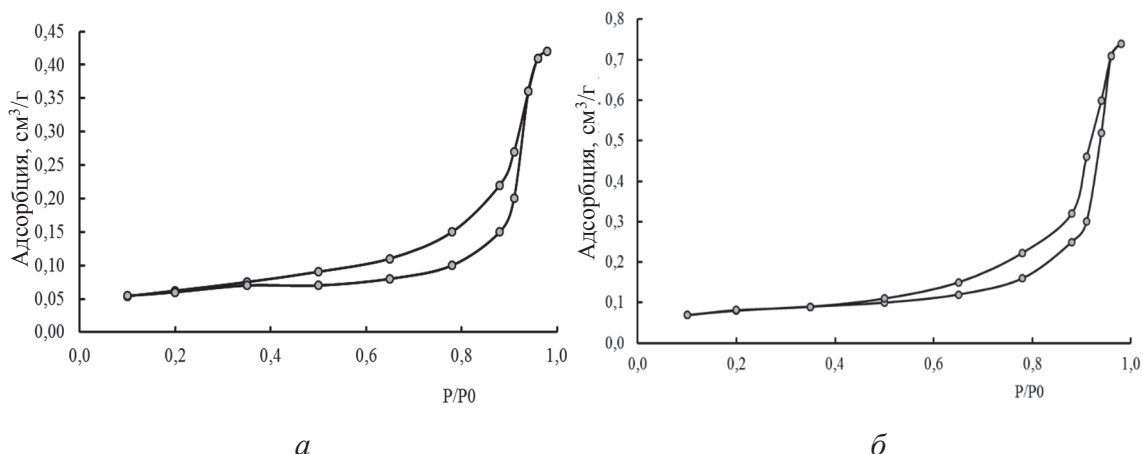


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции белой сажи:
а) $S_{уд} = 214 \text{ см}^2/\text{г}$, б) $S_{уд} = 260 \text{ см}^2/\text{г}$

Полученные значения удельной поверхности соответствуют средним размерам частиц SiO_2 – 12,7 для первого образца и 10,0 нм – для второго. Чем выше площадь поверхности наполнителя, тем больше степень упрочнения полимера.

Значения основных характеристик полученных образцов

Свойство	Образец	
	а	б
Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	214,0	260,0
Сорбционный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ при $P/P_0=0,98$	0,42	0,72

Как известно, дисперсность частиц SiO_2 определяет его упрочняющую способность в случае использования в качестве наполнителя в составах полимерных композиций, прежде всего каучуков. Развитие производства современных автомобильных шин идет по пути замещения технического углерода (традиционный усиливающий наполнитель) на ОДК.

При этом, удается снизить сопротивление качению, а значит – и расход топлива, улучшить сцепление с мокрым дорожным полотном при сохранении уровня износостойкости.

Высокое значение сорбционного объема ($0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ у образца б) свидетельствует о доминации микропор в структуре частиц, в то время как для второго образца характерна мезо- и даже макропористость.

Объяснять полученную закономерность следует следующим образом: на рассматриваемой стадии синтеза диоксида кремния происходит образование зародышей.

При высокой температуре раствора (что соответствует повышенной растворимости осаждаемого вещества, образуется относительно

небольшое количество центров (зародышей), на которых впоследствии осаждаются выделяющийся из раствора нанокремнезем.

Поскольку количество зародышей ограничено, то размер формирующихся частиц SiO_2 возрастает. Наоборот, пониженная температура синтеза на этой стадии приводит к увеличению количества зародышей, что эквивалентно снижению диаметра частиц конечного продукта.

Литература

1. Осажденный диоксид кремния и способ его получения: пат. RU2087417: МПК C01B 33/193, C08K 3/00, C08L 101/00 / Ивонник Шевалье, Эвелин Прат; дата заявки: 1994.09.29, дата публ.: 1997.08.20.

2. Синтез и характеристика нанодисперсного кремнезема, получаемого периодическим кислотным способом / И.М. Терещенко [и др.] // Нефтехимия-2018: материалы методической научно-технической конференции, 27–30 ноября 2018. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч.2. – С. 83–86.

3. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.