

І.Ф. Миронюк<sup>1</sup>, Б.М. Яремчук<sup>2</sup>, Т.В. Гергель<sup>1</sup>, В.І. Мандзюк<sup>1</sup>

## Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)

<sup>2</sup>Калузький дослідно – експериментальний завод ІХП НАН України, м. Калуш, Івано-Франківська обл.

З метою з'ясування основних закономірностей росту частинок кремнезему при пірогенному синтезі вивчена кінетика ізотермічного спікання частинок аеросилу з питомою поверхнею 384; 296 та 173 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> у температурному інтервалі 773 ÷ 1523 К.

Знайдено, що спікання частинок кремнезему добре описується рівнянням Авраамі-Срофеева.

При пірогенному методі одержання кремнезему ріст частинок здійснюється в результаті коагуляції та коалесценції проточастинок за зворотнотланцюговою моделлю. Основним фактором, що впливає на ріст частинок, є температура полум'я. При різній швидкості подачі реакційної суміші в полум'я кремнезем із заданим розміром частинок одержується при одній і тій же температурі ядра полум'я.

Порівнюючи масштаб найдрібніших пульсацій полум'я з масштабом рухів частинок при заданій температурі синтезу SiO<sub>2</sub>, зроблений висновок про вплив турбулентності реакційного середовища на ріст частинок і їх агрегування.

**Ключові слова:** кремнезем, пірогенний синтез, турбулентність, агрегування наночастинок.

Стаття постуила до редакції 27.08.2006, прийнята до друку 15.09.2006.

### Вступ

Метод пірогенного синтезу нанодисперсного діоксиду кремнію базується на спалюванні галогенідів кремнію SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub> [1, 2] або кремнійорганічних речовин (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>SiO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> [3] у воднево – повітряному полум'ї. Пірогенний кремнезем з питомою поверхнею від 50 до 400 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> знайшов широке застосування в різних галузях промисловості. На його основі виготовляють медичні препарати адсорбційної дії [4], носії біологічно-активних речовин [5], застосовують у якості загущувача рідких дисперсійних середовищ [6], наповнювача гум і полімерів [7], а також як абразивний матеріал при хіміко – механічному поліруванні монокристалів електронної техніки [8].

Серед різних способів реалізації пірогенного методу найбільш широкий розвиток і вдосконалення знайшли технології, в яких у якості прекурсорів використовується SiCl<sub>4</sub> [9, 10].

У полум'ї одночасно із зародженням і ростом первинних частинок у результаті коагуляційних процесів йде утворення вторинних структур у вигляді рихлих агломератів розміром 100-800 нм і більше [10-13]. Упаковуючись з різною щільністю, первинні частинки часто зрощуються між собою, утворюючи агрегати.

Наявність агрегованих частинок різко погіршує фізико – хімічні властивості кремнезему. Насамперед зменшується його загущуюча здатність, адсорбційна активність, знижується тиксотропія загущених дисперсій.

Одержання неагрегованого кремнезему на промислових установках стримується на даний час не до кінця з'ясованими фізико – хімічними процесами, що мають місце при пірогенному синтезі.

Ульріч [14], досліджуючи утворення частинок оксидів металів у полум'ї, яке охолоджується повітряним потоком, зробив висновок, що частинки в процесі броунівського руху ростуть у результаті зіткнення і миттєвої коалесценції, поки не попадають у зону полум'я з температурою, що складає 80 % температури плавлення оксидного матеріалу. За його припущенням, у зазначеному місці коалесценція зупиняється і завершується ріст частинок, а подальші їх зіткнення призводять до формування агломератів.

Рівняння, яке описує коалесценцію сферичних частинок, було виведено Фрайдлендером та В'ю [15]:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{\tau_f}(a - a_s), \quad (1)$$

де  $a$  – площа поверхні двох частинок;  $a_s$  – мінімальна площа поверхні після повного спікання;  $\tau_s$  – характеристичний час коалесценції.

Інші автори [16] модифікували рівняння (1) і

одержали більш досконалий вираз (2) для опису коалесценції в агломераті, що містить  $n_p$  частинок. Агломерат поділено на малі домени, кожний з яких містить  $m_p$  частинок, а середнє координаційне число в домені рівне  $m_p - 1$ . Групи атомів в доменах здійснюють коалесценцію з однаковою швидкістю незалежно від кількості доменів у агломераті. За цих умов зберігається монодисперсність утворених частинок. Зміна площі поверхні всієї сукупності частинок у часі розраховується за рівнянням:

$$\frac{da}{dt} = \frac{n_p}{m_p} \left[ -\frac{1}{\tau_{fm}} (a_m - a_{sm}) \right]. \quad (2)$$

Тут  $a_m$  – площа поверхні  $m_p$  первинних частинок,  $a_{sm}$  – площа поверхні частинок того ж об'єму, що і об'єм  $m_p$  частинок,  $\tau_{fm}$  – характеристичний час коалесценції групи частинок  $m_p$ .

Запропоноване авторами [17] рівняння (3) враховує зміну площі поверхні  $a$  агрегату при одночасній коагуляції і коалесценції частинок

$$\frac{da}{dt} = -\frac{1}{N} \left( \frac{dN}{dt} \right) a - \frac{1}{\tau_f} (a - a_s), \quad (3)$$

де  $N$  – концентрація частинок в одиниці об'єму реакційного середовища,  $a_s$  – площа поверхні сферичної частинки з таким же об'ємом, що і об'єм частинок в агломераті.

Зміна концентрації частинок у часі  $\frac{dN}{dt}$  залежить від функції частоти зіткнень  $\beta$

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \rho_p \beta N^2, \quad (4)$$

тут  $\rho_p$  – густина частинки.

Важливим параметром, що визначає швидкість спікання частинок, є характеристичний час коалесценції. Параметр  $\tau_f$  характеризує час, необхідний для коалесценції двох сферичних частинок.

Визначальним фактором зазначеного процесу є твердофазна дифузія. Коефіцієнт дифузії  $D$  залежить від температури згідно рівняння Арреніуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

де  $D_0$  – передекспоненціальна стала,  $E_a$  – енергія активації процесу,  $R$  – газова стала,  $T$  – температура.

Характеристичний час коалесценції можна визначити за рівнянням Легтіна [18]

$$\tau_f = \frac{r_p^m}{C(T)}, \quad (6)$$

де  $r_p$  – радіус частинки,  $C(T)$  – температурна функція. Функціональний вигляд температурної функції залежить від механізму коалесценції (табл. 1).

Невизначеність деяких фізичних параметрів дисперсних оксидних матеріалів при високих температурах, а саме коефіцієнта поверхневого натягу  $\sigma$ , коефіцієнта в'язкості  $\mu$ , товщини поверхневого шару  $\delta$  та інших не дозволяє одержувати достовірні результати щодо коалесценції частинок у полум'ї.

Оскільки для кремнезему коалесценція частинок

здійснюється за механізмом в'язкої текучості, автори [19] використали емпіричне рівняння, що встановлює залежність коефіцієнта в'язкості  $\text{SiO}_2$  від температури

$$\mu = 1,9 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{6,1 \cdot 10^4}{T}\right). \quad (7)$$

**Таблиця 1**

Модельні параметри для оцінки характеристичного часу при різних механізмах коалесценції частинок

Механізм коалесценції	$C(T)$	$m$
В'язка текучість	$\frac{3\sigma}{2\mu}$	1
Випаровування-конденсація	$\frac{6 \sigma p M^{3/2}}{\sqrt{2} \pi p^2 (RT)^{3/2}}$	2
Граткова дифузія (об'ємна дифузія)	$\frac{64 D_1 \sigma M}{\rho R T}$	3
Поверхнева дифузія	$\frac{225 \delta D_s \sigma M}{\rho R T}$	4
Дифузія по границях зерен	$\frac{192 w D_b \sigma M}{\rho R T}$	4

Тут  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу;  $\mu$  – коефіцієнт в'язкості;  $p$  – тиск;  $M$  – молярна маса;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура;  $\delta$  – товщина поверхневого шару;  $w$  – ширина границі зерен;  $\rho$  – густина частинки ( $l$  – об'єм;  $S$  – поверхня;  $b$  – границя зерен).

Однак і в даному випадку розрахований розмір частинок  $\text{SiO}_2$  (0,4 нм) виявився суттєво меншим за розмір частинок, що утворюються в полум'ї (10 нм).

Розбіжності в значеннях розрахованого і експериментально визначеного розміру частинок, ймовірно, обумовлені тим, що в запропонованих моделях росту частинок не врахований вплив ряду факторів, а саме розміру частинок, наявності адсорбованої води, турбулентності потоку, яка пов'язана зі швидкістю надходження реагентів у високотемпературну реакційну зону.

Для врахування впливу зазначених факторів на процес росту частинок у полум'ї необхідно в першу чергу з'ясувати основні закономірності спікання пірогенного  $\text{SiO}_2$  з різним початковим діаметром частинок і з різним ступенем їх гідратованості при температурах, значно нижчих, ніж в полум'ї, для того, щоб уповільнити коагуляцію і коалесценцію частинок і за таких умов детально вивчити особливості цих процесів.

Турбулентність належить до найбільш складних природних явищ, пов'язаних із виникненням і розвитком організованих дисипативних структур – вихорів різного просторово-часового масштабу.

У полум'ї, що використовується як реакційне середовище, реалізується каскадний процес подрібнення вихорів. Від пульсацій з великими

масштабами енергія переходить в пульсації з меншими масштабами практично без втрат. Процес послідовних біфуркацій (подрібнення вихорів) зупиняється, коли сили молекулярної в'язкості в середовищі починають впливати на структуру дрібномасштабних вихорів та їх енергія перетворюється в тепло [20].

Враховуючи вказані особливості турбулентного середовища, важливо в'яснити, чи впливають найдрібніші пульсації та великомасштабні вихори на динаміку росту первинних частинок  $\text{SiO}_2$ , а також на формування агрегатів.

Таким чином, в даній роботі ставилась мета з'ясувати основні закономірності росту частинок  $\text{SiO}_2$  при пірогенному синтезі за умов турбулентності реакційного середовища.

## I. Об'єкти та методи дослідження

Синтез дослідних зразків пірогенного  $\text{SiO}_2$  здійснювали на дослідно-промисловій технологічній лінії з номінальною продуктивністю пірогенного продукту  $80 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ . Схема пальникового пристрою показана на рис. 1. У процесі синтезу  $\text{SiO}_2$  тонкою термопарою вимірювалась температура ядра полум'я  $T_n$  та зовнішньої зони факелу  $T_z$ . Стінки полум'яного реактора охолоджувалися із зовнішньої сторони повітрям. Температура біля внутрішньої стінки реактора не перевищувала  $873\text{-}923 \text{ K}$ .

Питому поверхню кремнезему вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі  $77,2 \text{ K}$ , використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала  $4 \%$ .

Для пірогенного  $\text{SiO}_2$  середній діаметр частинок  $d_c$  пов'язаний з їх питомою поверхнею  $S_n$

співвідношенням  $d_c = \frac{6}{\rho S_n}$ , де  $\rho$  – густина аморфного кремнезему ( $\rho = 2,2 \text{ г}\cdot\text{см}^3$ ) [21].

Концентрацію поверхневих ОН-груп ( $C_{\text{ОН}}$ ) контролювали за інтенсивністю смуги валентних коливань О–Н ( $3748 \text{ см}^{-1}$ ) в інфрачервоному спектрі  $\text{SiO}_2$  [22].

Інші фізико-хімічні показники пірогенного  $\text{SiO}_2$  визначали згідно методик, передбачених ДСТ 14922-77.

Кінетику спікання частинок пірогенного кремнезему з питомою поверхнею  $384; 296$  та  $173 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  (середній розмір частинок  $7,2; 9,1$  та  $15,6 \text{ нм}$ ) досліджували за її зменшенням у часі, а також за зміною лінійних розмірів формовок ( $28 \times 8 \times 8 \text{ мм}^3$ ), одержаних пресуванням порошкового матеріалу в пресформі [23], прожарюючи дослідні зразки в ізотермічних умовах на повітрі, а також у вакуумі, починаючи з температури  $773 \text{ K}$ , яку в подальшому збільшували на  $50 \text{ K}$  до температури, при якій завершувалося спікання  $\text{SiO}_2$ .

Морфологію частинок вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад

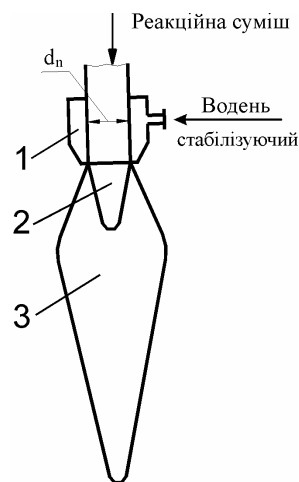


Рис. 1. Пальниковий пристрій:

1 – пальник; 2 – ядро полум'я; 3 – зовнішня зона факелу

ЖЕМ-100 СХІІ). Прискорююча напруга при його роботі складала  $100 \text{ кВ}$ .

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На початку ізотермічного спікання  $\text{SiO}_2$  на повітрі при температурі  $773 \text{ K}$  вміст так званої структурної води в дослідних зразках кремнезему з  $S_n$   $384; 296$  та  $173 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  становив відповідно  $0,9; 0,7$  та  $0,4 \text{ мас. \%}$ .

За вказаних умов при спіканні дослідних зразків  $\text{SiO}_2$  у вакуумі ( $P = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ ) вміст води суттєво зменшувався і складав відповідно  $0,18; 0,12$  та  $0,09 \text{ мас. \%}$ .

Знайдено, що кінетика ізотермічного спікання частинок пірогенного  $\text{SiO}_2$  добре описується рівнянням Авраамі – Єрофєєва:

$$\theta = 1 - \exp(-k t^n), \quad (8)$$

де  $\theta$  – параметр спікання, який для неущільнених порошків визначався як відношення  $\frac{\Delta S}{S_n}$ , де  $S_n$  –

початкова питома поверхня  $\text{SiO}_2$ ;  $\Delta S$  – зменшення поверхні в результаті спікання частинок. Для ущільнених порошків параметр  $\theta$  рівний  $\frac{l_0 - l_T}{l_0 - l_K}$ , тут

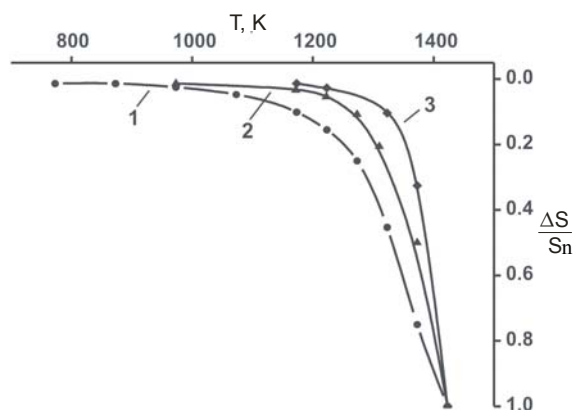
$l_0, l_T$  і  $l_K$  – розмір формовки на початку, в процесі і після завершення ізотермічного етапу спікання;  $k$  – швидкість спікання;  $n$  – показник, що характеризує ефективність коалесценції частинок;  $t$  – час.

Розглядаючи графічну залежність зміни  $\frac{\Delta S}{S_n}$  від

температури ізотермічного прожарювання частинок з різною початковою питомою поверхнею (рис. 2), можна зауважити, що найбільш активними щодо спікання є найдрібніші частинки  $\text{SiO}_2$ . Характерно, що спікання частинок з різною  $S_n$  завершується при

одній і тій же температурі 1423 К.

При з'ясуванні основних закономірностей



**Рис. 2.** Відносна зміна питомої поверхні кремнезему при ізотермічному прожарюванні його на повітрі.  $S_n$  частинок на початку прожарювання 384 (1); 296 (2) та 173 м<sup>2</sup>/г (3)

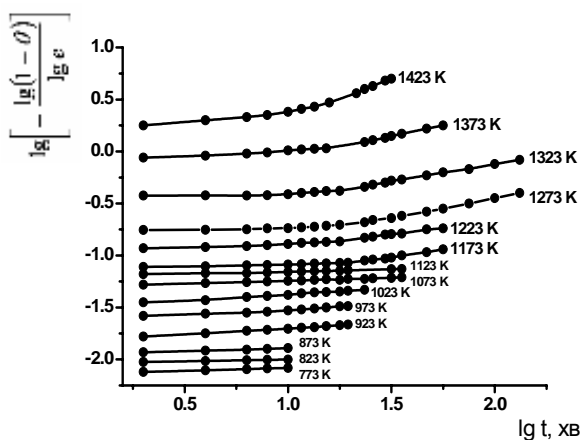
спікання SiO<sub>2</sub>, а також визначенні кінетичних параметрів процесу найбільш інформативними є залежності, що пов'язують зміну лінійних розмірів формовок від температури їх прожарювання. Вони дозволяють розрізнити етапи, пов'язані як з коагуляцією частинок, так і з їх коалесценцією.

Після завершення спікання дослідні зразки ущільненого кремнезему перетворювалися в непористе кварцове скло і їх лінійні розміри із збільшенням температури не змінювалися, а зразки неущільненого SiO<sub>2</sub> зменшували свою питому поверхню  $S_n$  до нуля.

Проаналізуємо спікання частинок SiO<sub>2</sub> з питомою поверхнею 384 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, ущільнених до питомої густини 258 кг·м<sup>-3</sup>. Графічні залежності у координатах

$$\lg \left[ \frac{\lg(1-\theta)}{\lg e} \right] - \lg t \text{ для вказаних температур спікання}$$

є лінійними (рис. 3). При температурах вище 1173 К після 10 - 20 хвилин ізотермічного спікання лінійна



**Рис. 3.** Логарифмічна залежність параметра ущільнення  $\theta$  від температури і часу спікання аеросилу на повітрі ( $S_n = 384 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $\rho = 265 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ )

залежність збільшує кут нахилу до осі координат часу. Це означає, що швидкість ущільнення матеріалу зростає.

За низьких температур (до 1123 К), а також на першому часовому етапі в температурному інтервалі 1173 -1423 К зменшення пористості матеріалу відбувається переважно в результаті зближення і взаємного просковзування частинок (явище акомодатії), що приводить до збільшення середнього координаційного числа частинок в матеріалі. На другому етапі ізотермічного прожарювання домінує механізм коалесценції частинок, пов'язаний з в'язкою текучістю кремнезему.

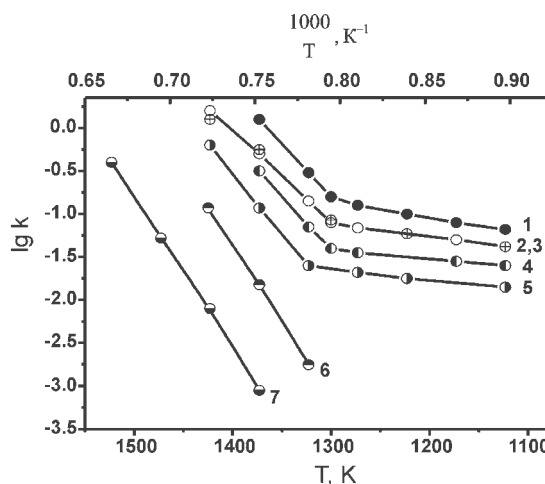
Швидкість спікання SiO<sub>2</sub> різної дисперсності визначали графоаналітичним методом, використовуючи логарифмічну залежність параметра ущільнення  $\theta$  від температури і часу спікання.

На рис. 4 наведені графічні залежності  $\lg k = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  для кремнеземів, які спікали в атмосфері повітря і у вакуумі.

Як видно з даного рисунка, активне спікання частинок здійснюється при температурі > 1300 К. Максимальна швидкість спікання характерна для найрихлішого зразка, сформованого з найдрібніших частинок (залежність 1).

При спіканні зразків у вакуумі внаслідок активної дегідратації частинок SiO<sub>2</sub> швидкість процесу зменшується на півтора-два порядки, а температура завершення спікання, тобто утворення непористого кварцового скла, зміщується в область більш високих температур (залежності 6, 7).

Характеристичний час коалесценції  $\tau_f$  частинок SiO<sub>2</sub> визначали за формулою



**Рис. 4.** Залежність логарифму швидкості процесу від температури при спіканні аеросилу на повітрі (1 -  $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 265 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; 2 -  $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 424 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; 3 -  $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 704 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; 4 -  $S_n = 296 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 425 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; 5 -  $S_n = 173 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 424 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) та у вакуумі (6 -  $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 505 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; 7 -  $S_n = 173 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\rho = 426 \text{ кг}/\text{м}^3$ )

$$\tau_f = \left[ \frac{\ln \left( 1 - \frac{\Delta S}{S_n} \right)}{-k} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Із зростанням розміру частинок у всіх дослідях явно виражена тенденція до зменшення швидкості спікання та зростання характеристичного часу.

коалесценцію частинок у полум'я, є такими ж, як і за умов низькотемпературного спікання кремнезему. Тому, екстраполюючи лінійні залежності

$\lg k = f \left( \frac{1000}{T} \right)$  на рис. 4 до експериментально

визначеної температури полум'я, при якій утворюються частинки заданого діаметра, ми знаходимо швидкість процесу коалесценції.

Таблиця 2

Показники степені рівняння (8) для першої та другої стадій ізотермічного спікання

Температура, К	Спікання на повітрі ( $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}; \rho = 424 \text{ кг}/\text{м}^3$ )		Спікання на повітрі ( $S_n = 173 \text{ м}^2/\text{г}; \rho = 423 \text{ кг}/\text{м}^3$ )		Спікання в вакуумі ( $S_n = 384 \text{ м}^2/\text{г}; \rho = 505 \text{ кг}/\text{м}^3$ )	
	$n_1$	$n_2$	$n_1$	$n_2$	$n_1$	$n_2$
873	0,1		0,13			
923	0,1		0,1			
973	0,1		0,1			
1073	0,1		0,14			
1173	0,1		0,13			
1273	0,14	0,35	0,13	0,28		
1323	0,14	0,43	0,13	0,41	0,35	
1373	0,14	0,55	0,16	0,47	0,28	0,52
1423	-	-	0,11	0,47	0,28	0,58

Таблиця 3

Діаметр частинок, що утворюються за принципом коалесценції двох менших частинок, починаючи з діаметру 5,7 нм

$d, \text{ нм}$	5,7	7,2	9,1	11,4	14,4	18,1	22,8	28,7	36,2	45,6
$S_n, \text{ м}^2/\text{г}$	480	380	300	240	190	150	120	95	75	60
$\frac{\sqrt{V}}{\sqrt{V_{5.7}}}$ *	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512

\* - кратність об'єму частинки щодо об'єму частинки діаметром 5,7 нм.

Отже, швидкість спікання дисперсного  $\text{SiO}_2$  залежить від розміру частинок, їх об'ємної концентрації в агломератах, а також ступеня гідратованості кремнезему.

Показник степені  $n$  рівняння (8) для другого етапу ізотермічного спікання аеросилу з різною питомою поверхнею (табл. 2) зростає при збільшенні температури прожарювання. Простежується

лінійність залежності  $n = f \left( \frac{1000}{T} \right)$ . Якщо даний

показник характеризує ефективність коалесценції частинок, то логічно вважати, що при температурі полум'я, яка рівна температурі плавлення кремнезему (кварцу) 1883 К [24] зіткнення розплавлених частинок будь-якого діаметру практично будуть завершуватися коалесценцією, а отже при зазначеній температурі  $n = 1$ . Таким чином,

продовживши лінійну залежність  $n = f \left( \frac{1000}{T} \right)$  до

$n = 1$  при температурі 1883 К, ми маємо можливість визначити показник степені  $n$  вказаної функції при будь-якій температурі полум'я (рис. 5).

Фізико-хімічні процеси, що забезпечують

На початковому етапі пірогенного синтезу процес зародження і росту проточастинок здійснюється переважно в результаті швидкоплинних гетеролітичних реакцій утворення силанольних зв'язків при конденсації хлорсилоксанів  $\text{SiCl}_3 \cdot n(\text{OH})_{n+1}$  ( $n = 1 \div 3$ ) та в подальшому хлорвмісних олігомерів  $\text{Si}_m\text{O}_n\text{Cl}_k(\text{OH})_l$  [25].

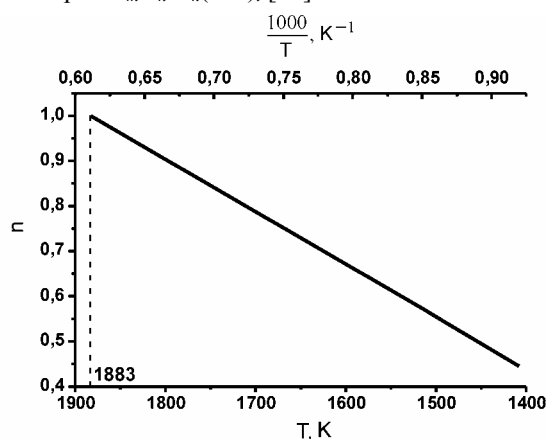


Рис. 5. Залежність показника степені  $n$  рівняння (8) від температури

Формування первинних частинок відбувається за участю проточастинок [14-17].

Якщо зазначена схема росту частинок при пірогенному методі синтезу SiO<sub>2</sub> має місце, то об'єм синтезованих частинок відповідно повинен бути кратним об'єму проточастинок. Згідно розрахунку, для утворення частинок із середнім діаметром 7,2 нм і відповідно питомою поверхнею 380 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> необхідна коалесценція двох частинок із середнім діаметром 5,7 нм і питомою поверхнею 480 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

В табл. 3 наведені діаметри частинок і відповідна їм питома поверхня, що утворюються за принципом коалесценції двох частинок меншого діаметра в ряду, починаючи з проточастинок діаметром 5,7 нм.

Видно, що промислові марки аеросилу, а саме кремнеземи з питомою поверхнею 380; 300; 150; 120; 60 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> одержуються при додержанні принципу кратності об'єму більших частинок об'єму менших за розміром частинок. Це значить, що при визначенні швидкості коалесценції частинок з питомою поверхнею, наприклад, 380 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> лінійну залежність

$$\lg k = f\left(\frac{1000}{T}\right)$$

слід екстраполювати до температури полум'я, при якій утворюються частинки з нижчою питомою поверхнею, а саме 300 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Оскільки ефективність коалесценції частинок аеросилу залежить в основному від температурного режиму спікання, тому при пірогенному методі

Таблиця 4

Швидкість подачі реагентів у реакційну камеру

№ досліду	SiCl <sub>4</sub>		Водень, нм <sup>3</sup> ·год <sup>-1</sup>	Повітря, нм <sup>3</sup> ·год <sup>-1</sup>	Відношення фактичних витрат до стехіометричних, %		Охолоджуюче повітря в камеру, нм <sup>3</sup> ·год <sup>-1</sup>	Концентрація SiCl <sub>4</sub> в потоці, кг·нм <sup>-3</sup>
	кг·год <sup>-1</sup>	нм <sup>3</sup> ·год <sup>-1</sup>			водень	повітря		
1	96,4	12,7	29,5	112,5	115	170	46,6	0,68
2	96,4	12,7	36,0	112,5	140	170	46,6	0,65
3	96,4	12,7	25,7	66,3	100	100	32,9	1,05
4	197,0	26,0	59,2	203	113	150	92,5	0,75
5	197,0	26,0	59,2	185	113	137	115,7	0,81
6	207,6	27,4	70,0	162	127	113	115,9	0,89

Таблиця 5

Температурні і аеродинамічні характеристики реакційного середовища

№ досліду	Температура, К		v <sub>n</sub> , м·с <sup>-1</sup>	μ <sub>сум</sub> ·10 <sup>6</sup> , Н·с·м <sup>-2</sup>	Re·10 <sup>-4</sup>	λ, мкм	<s>, мкм
	T <sub>n</sub>	T <sub>з</sub>					
1	1408	1073	62	5,90	3,20	26	214
2	1473	1153	68,7	5,23	3,56	22	149
3	1513	1193	41,1	5,17	2,15	32	97
4	1410	1073	110	4,83	6,74	16	237
5	1483	1183	117	5,13	6,17	17	150
6	1673	1303	110	5,63	4,83	20	102

Таблиця 6

Фізико – хімічні характеристики синтезованого SiO<sub>2</sub>

№ досліду	S <sub>n</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	d <sub>c</sub> , нм	C <sub>он</sub> , мкмоль·м <sup>-2</sup>	Втрата H <sub>2</sub> O, мас. %		pH	Насипна густина, г·дм <sup>-3</sup>	
				105°C	900°C		1	2
1	380	7,2	2,6	2,64	2,24	3,7	20	50
2	300	9,1	3,0	1,92	1,86	3,8	22	49
3	240	11,4	3,6	1,70	1,54	3,8	22	48
4	380	7,2	2,5	2,82	2,30	3,8	18	53
5	300	9,1	3,1	1,85	1,68	3,8	22	50
6	190	14,4	4,2	1,74	1,60	3,9	28	50

Таблиця 7

Швидкість та характеристичний час коалесценції частинок SiO<sub>2</sub> в полум'ї

S <sub>n</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	d <sub>c</sub> , нм	T <sub>n</sub> , К	k, с <sup>-1</sup>	n	τ <sub>i</sub> , с
380	7,2	1408	4,6	0,43	9,4·10 <sup>-4</sup>
300	9,1	1473	7,9	0,52	11,9·10 <sup>-4</sup>
240	11,4	1513	11,5	0,57	8,4·10 <sup>-4</sup>

одержання кремнезему основним фактором, що впливає на ріст частинок, повинна бути температура полум'я.

Для перевірки даного передбачення доцільно з'ясувати ефективність впливу на фізико-хімічні властивості пірогенного SiO<sub>2</sub> ряду факторів, а саме співвідношення вихідних реагентів, швидкості їх подачі в реакційну камеру, температури полум'я, турбулентності реакційного середовища.

Умови синтезу пірогенного кремнезему приведені в табл. 4, 5, а його фізико-хімічні властивості в табл. 6.

При різних витратах SiCl<sub>4</sub> та водню необхідний температурний режим полум'я підбирали, змінюючи швидкість подачі охолоджуючого повітря в полум'яний реактор.

Аналізуючи дані, приведені в табл. 4-6, можна дійти висновку, що за різних умов синтезу кремнезем із заданим розміром частинок одержується при одній і тій же температурі ядра полум'я. Для прикладу, частинки із середнім діаметром d<sub>c</sub>, рівним 7,2; 9,1 та 14,4 нм (S<sub>n</sub> рівна 380; 300 та 240 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) утворюються в полум'ї при температурі 1408-1410; 1473 та 1513 К відповідно.

Розрахунок характеристичного часу коалесценції частинок τ<sub>f</sub> у полум'ї показав, що він є однаковим при синтезі будь-якої марки кремнезему і складає ~ 10<sup>-3</sup> с.

Швидкість і характеристичний час коалесценції частинок під час їх синтезу в полум'ї приведені в табл. 7. При швидкості реакційного потоку 40 – 70 м·с<sup>-1</sup> утворення частинок з діаметром d<sub>c</sub> 7,2; 9,1 та 11,4 нм завершується на відстані L, рівній 50 – 80 мм від сопла пального пристрою (L = v<sub>c</sub> τ<sub>f</sub>), тобто в ядрі полум'я, а не в об'ємі всієї реакційної камери, як це вважалося раніше. Довжина ядра полум'я складає 4-8 діаметрів сопла пального пристрою (d<sub>n</sub> = 54 мм).

Полум'я, яке використовується в пірогенному методі як реакційне середовище, характеризується розвинутою турбулентністю. Показник Рейнольдса потоку газів у полум'ї розраховувався за рівнянням

$$Re = \frac{2 v_n d_0 \rho_r}{\mu_{\text{сум}}}, \quad (10)$$

де v<sub>n</sub> – швидкість у ядрі полум'я, d<sub>0</sub> – діаметр факела полум'я (d<sub>0</sub> ≈ 2 d<sub>n</sub>), μ<sub>сум</sub> – в'язкість суміші газів в полум'ї, ρ<sub>r</sub> – густина суміші газів в полум'ї. У різних дослідах вказаний показник складає 21500 – 67400 (табл. 5).

Найменший розмір пульсацій, які утворюються при трансформації великомасштабних вихорів у дрібномасштабні, називається масштабом турбулентності λ і визначається за рівнянням [20]:

$$\lambda_0 = \left[ \frac{\mu_{\text{сум}}^3}{\rho_r^2 \varepsilon} \right]^{0,25}, \quad (11)$$

де ε – питомий потік кінетичної енергії, який розраховувався за формулою:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{V_k} d_0^2 \rho_r v_n^3, \quad (12)$$

де V<sub>k</sub> – об'єм полум'яного реактора.

Враховуючи зазначені особливості реакційного середовища, цікаво з'ясувати можливість впливу турбулентності полум'я на динаміку росту первинних частинок SiO<sub>2</sub>. Для цього доцільно порівняти масштаб найдрібніших пульсацій реакційного середовища з масштабом рухів частинок при заданій температурі ядра полум'я.

Згідно закону Ейнштейна середній квадрат зміщення частинок пропорційний часу їх руху. При трьохмірному русі залежність середньоквадратичного зміщення частинок < s ><sup>2</sup> від часу t має вигляд [26]

$$\langle s \rangle^2 = \frac{4}{\pi} D t, \quad (13)$$

тут D – коефіцієнт дифузії аерозольних частинок, який рівний  $\frac{k_B T C_c}{3 \pi \mu d}$ , де k<sub>B</sub> – стала Больцмана, T –

температура, μ – в'язкість середовища, d – діаметр частинок, C<sub>c</sub> – поправка Каннінгема. Поправка Каннінгема враховує зменшення сили опору середовища рухові малих частинок, розмір яких рівний або менший за довжину вільного пробігу молекул.

В табл. 5 показані результати розрахунку середнього зміщення < s > частинок впродовж часу 10<sup>-3</sup> с. Порівнюючи параметри < s > та λ в досліді 1, можна зауважити, що середнє зміщення частинок впродовж характеристичного часу в 8 разів більше за масштаб турбулентності реакційного середовища. Зростання показника Re в досліді 4 більш ніж у 2 рази в порівнянні з показником у досліді 1 збільшує вказане співвідношення до 14. Такі порівняння показують, що турбулентна дифузія впливає на ріст частинок при пірогенному синтезі.

Зрозуміло, що зазначеного впливу можна чекати на завершальному етапі зворотнотланцюгового процесу росту частинок, поскільки на цьому етапі масштаб їх рухів стає співрозмірним із масштабом найдрібніших пульсацій реакційного середовища. При температурі полум'я, близькій до температури плавлення кремнезему, найдрібніші пульсації сприяють зростанню частоти зіткнень частинок і в такий спосіб інтенсифікують їх ріст (d<sub>c</sub> > 40 нм). За низьких температур полум'я, а саме в інтервалі 1410-1670 К ріст частинок обмежується швидкістю їх коалесценції. За цих умов дрібномасштабні пульсації, на нашу думку, сприяють утворенню лінійних кластерів (фракталів) із середнім діаметром первинних частинок 7-14 нм.

Для газового потоку з розвинутою турбулентністю експериментальні значення коефіцієнта турбулентної дифузії змінюються в межах 10<sup>-4</sup> ÷ 10<sup>-2</sup> м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>, що на 2-3 порядки перевищує коефіцієнт молекулярної дифузії [27]. Великомасштабні вихори підсилюють дифузійні процеси в полум'ї. Вони сприяють утворенню вже на початку полум'я великих агломератів, сформованих із фракталоподібних асоціатів за механізмом кластер-кластерної взаємодії.

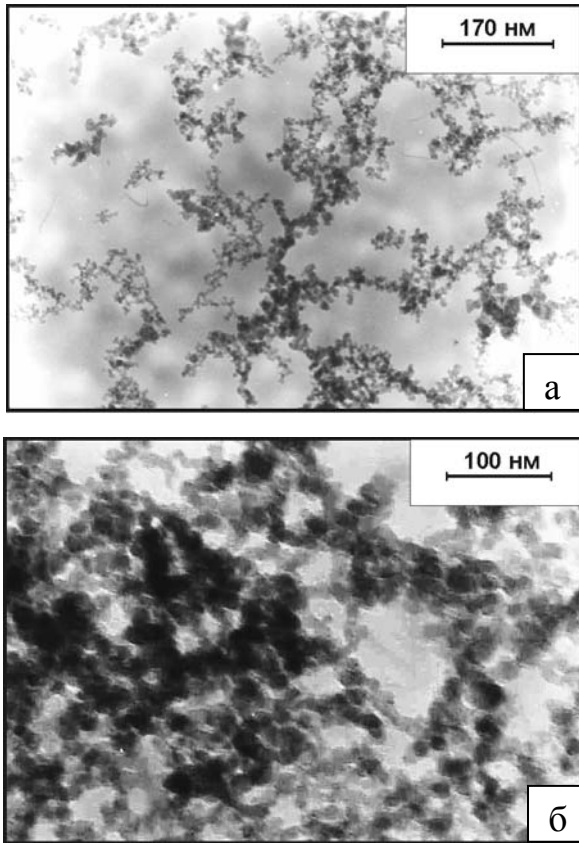


Рис. 6. Фотографії частинок пірогенного кремнезему: а – дослід 2; б – дослід 5.

Простежимо, як змінюється морфологія асоційованих частинок, відібраних безпосередньо з полум'я. На рис. 6 показані фотографії частинок  $\text{SiO}_2$ , синтезованих в досліді 2 та 5.

За умов меншої турбулентності в досліді 2 ( $Re \approx 21500$ ) формуються ланцюжкові структури у вигляді об'ємного мережива (рис. 6, а).

Зовсім іншу будову мають агломерати, одержані в досліді 5 при великій турбулентності полум'я ( $Re \sim 61700$ ) (рис. 6, б). У більшості агломератів первинні частинки формують зрощену сітчасту структуру. Тобто за умов великої турбулентності полум'я пірогенний кремнезем одержується агрегатованим. Характерно, що агрегатованість продукту не можна виявити за його фізико-хімічними показниками, що наведені в табл. 6. Для визначення ступеня агрегатованості пірогенного кремнезему автори [28] розробили оригінальну методику, яка базується на тому, що в полярних дисперсійних середовищах швидкість седиментації асоціатів, сформованих із незрощених частинок, набагато більша, ніж швидкість асоціатів, в яких частинки зрощені.

Отже, висока турбулентність полум'я при

пірогенному синтезі  $\text{SiO}_2$  є небажаним явищем. Для запобігання утворення агрегатів доцільно синтез  $\text{SiO}_2$  проводити в факелі невеликого діаметру при низькій швидкості витікання реакційного потоку. Для пальників великої продуктивності найбільш перспективними щодо одержання неагрегатованого продукту є можливість використання багатострумнинних пристроїв батарейного типу, в яких загальний реакційний потік ділиться на дрібні потоки, причому кожний факел у реакційній камері повинен бути стабілізований оболонковим дифузійним полум'ям і мати окреме повітряне охолодження.

## Висновки.

Вивчаючи кінетику ізотермічного спікання пірогенного кремнезему-аеросилу вдалося з'ясувати, що швидкість вказаного процесу зменшується із збільшенням розміру частинок та їх об'ємної концентрації в агломератах і збільшується із зростанням ступеня гідратованості кремнезему.

Механізм росту частинок при пірогенному синтезі базується на коагуляції та коалесценції проточастинок кремнезему. Зростання частинок здійснюється за зворотноланцюговою моделлю. Особливістю зазначеної моделі є те, що об'єм синтезованих частинок кратний об'єму проточастинок.

Основним фактором, що впливає на ріст частинок при пірогенному синтезі є температура ядра полум'я. За різних умов синтезу кремнезем із заданим розміром частинок одержується при одній і тій же температурі.

При низькій турбулентності полум'я ( $Re < 21500$ ) дрібномасштабні пульсації сприяють утворенню мережива ланцюжкових структур, сформованих із лінійних кластерів (фракталів). За умов великої турбулентності ( $Re \sim 61700$ ) вихори посилюють дифузійні процеси у полум'ї, що приводить до утворення асоціатів із сітчастою будовою, в яких значна доля первинних частинок знаходиться у зрощеному стані.

Для запобігання агрегатованості частинок пірогенного продукту синтез кремнезему необхідно вести при низькій швидкості реакційного потоку.

**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

**Яремчук Б.М.** – головний інженер;

**Гергель Т.В.** – аспірант 2-го року навчання;

**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки

[1] Пат. 3053627 США, НКІ 23-182. Process for the production of hydrophilic silicon dioxide / G.L. Flemmert. – Заявлено 11.04.60. Опубл. 11.09.62.

[2] W.G. French, L.J. Pace, V.A. Foertmeyer. Chemical kinetics of the reactions of  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  and  $\text{BCl}_3$  with oxygen // *J. Phys. Chem.*, 82, pp. 2191-2198 (1978).



- [3] H. Briesen, A. Fuhrmann, S.E. Pratsinis. The effect of precursor in flame synthesis of SiO<sub>2</sub> // *Chem. Eng. Sci.*, 53, pp. 4105-4112 (1998).
- [4] *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. акад. А.А. Чуйко. К.: Наук. думка, 2003. – 415 с.
- [5] А.В. Гусаков, А.П. Синицин, А.П. Синельник, И.Ф. Мыронюк. Эффективные биокатализаторы на основе β – глюкозидазы, иммобилизованной на макропористом аэросилогеле // *Прикладная биохимия и микробиология*, 27 (6), сс. 804-808 (1991).
- [6] L.J. White, G.J. Duffy. Vapour phase process is used to produce colloidal silica of high purity, low water content, and large external surface areas // *Ind. Eng. Chem.*, 53 (3), pp. 232-239 (1959).
- [7] A.S. Hashim, S. Kohjiya, Y. Ikeda. Moisture cure and in situ reinforcement of epoxidized natural rubber // *Polymer Int.*, 37, p. 111 (1995).
- [8] А.с. 1332796 СССР, МКИ С096/02. Полировальный состав / М.И. Хома, И.Ф. Мыронюк, А.А. Чуйко, В.М. Огенко, Н.М. Кравец. – Приоритет 30.07.85.
- [9] О.О. Чуйко, І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко. Роль складу реакційної суміші та динаміки газового потоку в пірогенному синтезі високодисперсного кремнезему // *Укр. хім. журн.*, 66 (9), сс. 18-22 (2000).
- [10] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // *Укр. хім. журн.*, 66 (11), сс. 25-30 (2000).
- [11] R. Mueller, A. Vital, H.K. Kammler, S.E. Pratsinis, G. Beaucage. Non-agglomerated fumed silica nanoparticles // *Chemie Ingenieur Technik*, 74 (51), pp. 543-544 (2002).
- [12] N.G. Glumac, Y.-J. Chen, G. Skandan, B. Kear. Scalable high-rate production of non-agglomerated nanopowders in low pressure flame // *Materials Letter*, 34, pp. 148-153 (1998).
- [13] Basic Characteristics of Aerosil, Technical Bulletin Pigments, Degussa AG, Franfurt, N. 12 (1995); N. 11 (1997); N. 63 (1995).
- [14] G.D. Ulrich. Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flame // *Combust. Sci. Technol.*, 4, pp. 47-57 (1971).
- [15] S.K. Friedlander, M.K. Wu. Linear rate law for the decay of excess surface area of a coalescing solid particle // *Phys. Rev. B*, 49, p. 3622 (1994).
- [16] K.E. Lehtinen, R. Windeler, S.K. Friedlander. A note on the growth of primary particles in agglomerate structures by coalescence // *J. Coll. Interface Sci.*, 182, pp. 606-608 (1996).
- [17] Y. Xiong, S.E. Pratsinis. Formation of agglomerate particles by coagulation and sintering. – Part I. A two dimensional solution to the population balance equation // *J. Aerosol Sci.*, 24, pp. 283-300 (1993).
- [18] K.E. Lehtinen. Theoretical studies on aerosol agglomeration processes, Ph. D. thesis, VTT Technical Research Centre of Finland, (1997).
- [19] S.H. Ehrman, S.K. Friedlander, M.R. Zachariah. Characteristics of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite particles formed in a premixed flat flame // *J. Aerosol Sci.*, 29, pp. 687-706 (1998).
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика: Учебное пособие*. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. – 3-е изд., перераб. М., Наука, 736 с., (1986).
- [21] Р. Айлер. *Химия кремнезема*: В 2 ч. М., Мир, Ч. 1, 2. 1127 с., (1982).
- [22] В.А. Соболев, В.А. Тертых, А.А. Чуйко. Количественное определение гидроксильных групп на поверхности дисперсных кремнеземов методом инфракрасной спектроскопии // *Журн. прикл. спектроскопии*, 13 (4), сс. 646-650 (1970).
- [23] *Химия поверхности кремнезема*: В 2 ч. / Под ред. акад. НАН Украины А.А. Чуйко. К., Ч. 1. 736 с., (2001).
- [24] *Физико-химические свойства окислов*. Справочник / Под ред. чл. корр. АН УССР Г.В. Самсонова. – М. Металлургия, 472 с.
- [25] І.Ф. Миронюк. Особливості формування структури кремнеземів одержаних гідролізом тетрахлориду кремнію // *Вісник Прикарпатського університету. Математика, фізика, хімія*, Вип. 1. сс. 176-186 (1999).
- [26] П. Райст. *Аэрозоли. Введение в теорию*. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 280 с.
- [27] А.Дж. Рейнольдс. *Турбулентные течения в инженерных приложениях*. М.: Энергия, 408 с., (1979).
- [28] Патент України 9867U, 7 C01B33/113, G 01N21/77. Спосіб визначення масової частки первинних не агрегатованих частинок у пірогенному кремнеземі / І.Ф.Миронюк, Б.М. Яремчук. – Опубл. 17.10.2005, Бюл. №10, 2005 р.

I.F. Myronyuk<sup>1</sup>, B.M. Yaremchuk<sup>2</sup>, T.V. Gergel<sup>1</sup>, V.I. Mandzyuk<sup>1</sup>

## **The growth regularities of fumed silica particles at turbulence conditions of reacting environment**

<sup>1</sup>*'Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)*

<sup>2</sup>*Kalush research-experimentap plant of Institute of Surface Chemistry NAS Ukraine, Kalush, Ivano-Frankivsk region*

In order to determine the main mechanism of the growth of silica particles by fumed synthesis, we studied the kinetics of isothermal sintering of aerosil particles with specific surface 384, 296, and 173 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> in temperature interval 773 ÷ 1523 K.

It is proved that the sintering of silica particles is well described with the equation of Avraami-Yerofeyeva.

While using the fumed method of extracting silica, the growth of particles is based on the coagulation and coalescence of protoparticles according to the reverse-chain pattern. The main factor influencing the growth of particles is the temperature of flame. At different rates of adding the reaction mix to the fire, we get silica with the specified size of particles at the same temperature of flame cone.

Comparing the scale of the smallest flame flicker with the scale of particle movements at the specified SiO<sub>2</sub> synthesis temperature, we have come to a conclusion that the turbulence of the reaction medium influences the growth of particles and their unitization.