

О ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАГЕЛЯ ИЗ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Б. П. Брунс и Е. А. Костина.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва.

В одной из прошлых работ нашей лаборатории¹ были выяснены основные стадии процесса приготовления силикагеля из ч. х. к. (четырехлористого кремния). В связи с предполагаемой постройкой Угрешским Химкомбинатом опытного завода по получению хлористого алюминия из каолина выявилась необходимость изучить более детально процесс получения силикагеля из ч. х. к. — основного отброса этого производства.

В настоящей работе мы изучили следующие основные моменты процесса: влияние температуры и концентрации золя кремнекислоты на скорость гелеобразования, удаление жидкости из геля отжатием, отмывку геля от электролита, гранулирование и сушку геля. Кроме того была определена статическая и динамическая активность полученного силикагеля.

Определение условий, при которых наступает коагуляция золя, является одной из основных задач при разработке всего метода получения силикагеля из ч. х. к. С одной стороны выгодно увеличить концентрацию золя до возможных пределов и тем уменьшить расходы по сушке геля; с другой стороны опасность коагуляции золей в аппарате для улавливания ч. х. к. заставляет быть очень осторожным в отношении больших концентраций. Ввиду этого мы тщательно выяснили зависимость скорости коагуляции от температуры и концентрации золей. В литературе имеется незначительное количество данных о влиянии концентрации и температуры на скорость гелеобразования.

Гердт и Латтерон² рассматривают процесс гелеобразования как химическую реакцию, заключающуюся в полимеризации золя путем отщепления воды и образования более крупных агрегатов, примерно так, как происходит образование поликремневых кислот из мета-или дикремневой кислоты. В таком случае скорость должна подчиняться обычным уравнениям химической кинетики. Предполагая, что при коагуляции полимеризуется n частиц золя, можно написать уравнение скорости такого процесса

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^n, \quad (1)$$

где A — начальная концентрация, K — константа скорости, x — количество прореагировавшего вещества в течение t времени. Интегрируя это уравнение в пределах 0 и x_1 , и 0 и t_1 , получим:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(A-x_1)^{n-1}} - \frac{1}{A^{n-1}} \right] = K t_1. \quad (2)$$

В случае одной и той же начальной концентрации золя мы будем наблюдать начало гелеобразования когда прореагирует определенная часть находящегося в растворе вещества. Следовательно можно за начало гелеобразования принять момент когда прореагировало mA вещества. Подставляя вместо $x = mA$ получаем

$$\frac{1}{A^{n-1}(n-1)} \left[\frac{1}{(1-m)^{n-1}} - 1 \right] = K t_1.$$

О ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАГЕЛЯ ИЗ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО КРЕМНИЯ 1005

Вводя постоянную

$$C = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-m)^{n-1}} - 1 \right],$$

получим:

$$t_1 = \frac{C}{K A^{n-1}}. \quad (3)$$

Авторы указанной статьи предполагают, что константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{d 1/T} = \frac{Q}{R}.$$

Интегрируя последнее уравнение и подставляя вместо K его значение, из уравнения (3) получим для одной и той же начальной концентрации A зависимость времени коагуляции от температуры:

$$\ln t_1 - \ln t_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

Гердт и Миллер³ доказали применимость этого уравнения для разных концентраций золей кремнекислоты, полученных действием уксусной кислоты на растворимое стекло. Значение для Q у них получилось независимо от концентрации равным 16940 калорий.

Мы провели ряд опытов по определению зависимости времени гелеобразования от концентрации и температуры на золях, полученных из ч. х. к. и отличающихся от золей Гердта и Латтерона очень большим содержанием кислоты.

Все опыты по скорости застывания геля проведены с золем, полученным вливанием жидкого ч. х. к. в стакан с водой при сильном размешивании и охлаждении. Во время получения золя температура не поднималась выше $+6^\circ\text{C}$. Применить жидкий ч. х. к. пришлось потому, что насыщенные газообразным ч. х. к. длится слишком долго и нельзя установить, с какого момента считать гелеобразование начавшимся. Наступление коагуляции определялось путем опускания стеклянных шариков в цилиндры с золем. Момент, когда шарик переставал тонуть, мы считали началом коагуляции. Следует отметить, что весь процесс образования геля происходит очень быстро, и потому почти безразлично, считать ли началом коагуляции момент, когда шарик не дошел до дна, или момент, когда шарик перестал погружаться в золь.

В табл. 1 и рис. 1 сведены результаты определения времени гелеобразования в зависимости от температуры и концентрации. Во всех случаях золь содержал приблизительно эквивалентное кремнекислоте количество соляной кислоты.

На рис. 1 даны зависимости логарифма времени коагуляции от величины $1/T$, которые, как и требуется уравнением (4), линейны, и на рис. 2 — зависимость времени коагуляции от концентрации золя кремнекислоты. Из данных табл. 1 и рис. 1 графической интерполяцией и частично экстраполяцией получена табл. 2.

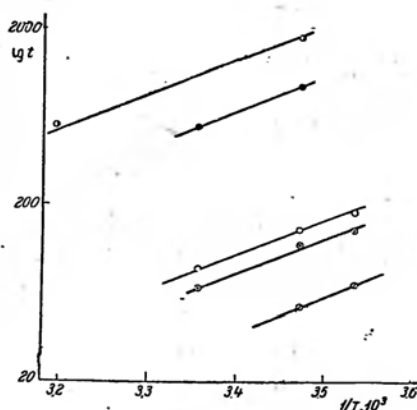


Рис. 1. Влияние температуры на скорость коагуляции золей кремнекислоты различных концентраций SiO_2 .

● — 1,96%; ○ — 2,18%; ◐ — 3,95%; ○ — 4,30%.

Следует отметить, что теплоты активации процесса коагуляции для всех золей, полученных из ч. х. к., приблизительно равна, но значительно отличается от величин, полученных Гердтом и Миллером. Среднее зна-

ТАБЛИЦА 1
Время коагуляции в зависимости от температуры и концентрации

Концентрация в % SiO_2	Температура коагуляции $^{\circ}\text{C}$	Время застывания золя в минутах	Теплота активации в калориях
1,96	15	1900	9640
1,96	25	1080	
1,96	40	461	
2,18	15	990	9810
2,18	25	557	
3,95	10	193	
3,95	15	153	9150
3,95	25	86	
4,30	10	152	
4,30	15	120	9490
4,30	25	67	
5,34	10	71	
5,34	15	53	9320
8,04	10	6	
8,04	15	4,5	
Среднее: 9480			

чение Q в наших опытах составляет 9410 кал., в то время как указанные авторы получили 16940 кал. Это расхождение, как будет ясно из дальнейшего, обусловлено различной концентрацией водородных ионов золей кремнекислоты.

ТАБЛИЦА 2
Время коагуляции золей кремнекислоты из SiCl_4 в зависимости от температуры и концентрации, выраженное в минутах

№	Конц. в %	Темп.	0°	10°	15°	25°	40°	60°	100°
1	1,956	...	4700	2500	1900	1080	452	210	45
2	2,18	...	2400	1250	940	540	250	104	23
3	3,95	...	375	200	150	86	41	16,5	3,5
4	4,30	...	300	160	120	70	32,5	13,2	2,8
5	5,34	...	133	71	53	31	14,5	5,9	1,3
6	8,04	...	11,5	6	4,5	2,6	1,2	—	—

В опытах Гердта и Миллера, которые получили золь действием избытка уксусной кислоты на растворимое стекло, получался ацетатный буфер с pH в пределах 4—5. В наших же опытах мы всегда имели большой избыток соляной кислоты (до 12%); pH такого раствора следовательно был около 0.

Кроме указанной серии опытов по коагуляции золей из ч. х. к., мы провели еще серию опытов, добавляя к золю, полученному из ч. х. к. растворимое стекло. Целью этих опытов было проверить возможность использования получающейся при гидролизе ч. х. к. соляной кислоты для выделения дополнительных количеств кремнекислоты.*

Золь получался следующим образом: сначала вливанием жидкого ч. х. к. в воду получался 3% золь кремнекислоты, а затем к нему прибавлялось растворимое стекло с таким расчетом, чтобы конечная реакция среды была слабо кислой. В табл. 3 приведены данные по коагуляции золей, полученных указанным способом. Во всех случаях температура, при которой получился золь, была ниже той, при которой проводилась коагуляция.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, при уменьшении кислотности раствора теплота активации увеличивается и для золей, близких к нейтральным, возрастает до 13 900, — величины, приближающейся к полученной Гердтом и Миллером.

Причина изменения теплоты активации при изменении кислотности нам пока не ясна. Это явление может найти различные объяснения, но остановиться на какой-либо определенной теории мы в настоящее время не можем из-за недостатка экспериментальных данных.

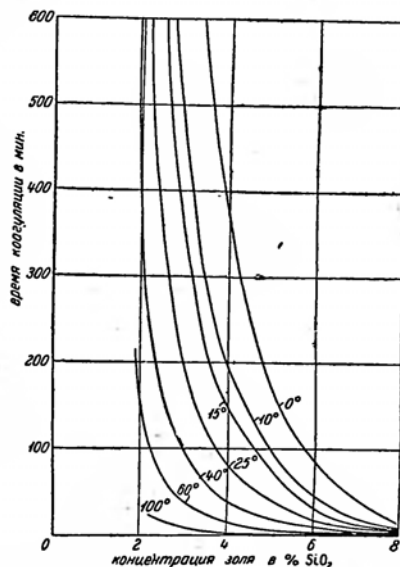


Рис. 2. Влияние концентрации на скорость коагуляции золей кремнекислоты при различных температурах. Цифры на рисунке дают температуру коагуляции.

ТАБЛИЦА 3
Зависимость времени гелеобразования от концентрации и температуры для золей, полученных из ч. х. к. и растворимого стекла

Концентрация SiO_2 в %	Концентрация HCl в %	Температура гелеобразования $^{\circ}\text{C}$	Время гелеобразования в минутах	Теплота активации в калориях
8,2	1	30	423	11 400
8,2	1	70	46	
9,1	ср. слабая	66	65	11 000
	кислая	30	20,2	
	ср. близка к нейтральной	50	56	12 500
9,1	ср. близка к нейтральной	30	400	
	ср. близка к нейтральной	50	98	13 900

* Этот способ использования, получающейся при гидролизе соляной кислоты, был предложен хлорной секцией Гипрохимна.

Удаление воды из геля достигается в производствах обычно путем сушки, на что тратится много тепла, особенно, если концентрация SiO_2 в геле невелика. В случае получения силикагеля из SiCl_4 , как сказано выше, концентрация SiO_2 не может быть больше 5%, следовательно, на 1 т готового силикагеля требуется испарить около 19 т воды, что, разумеется, увеличивает стоимость готового продукта. В ряде иностранных патентов есть указания⁴ на возможность удаления большей части воды из сырого геля путем отжатия в гидравлическом прессе. Относительно влияния давления на качество готового геля литературные данные довольно противоречивы.

Так, некоторые авторы указывают на снижение активности готового геля при удалении воды прессованием, в то время как другие говорят о неизменяемости его адсорбционной способности. В нашем случае было очень существенно удалить большую часть воды, и мы поставили ряд опытов в этом направлении.

Было приготовлено большое количество геля путем гидролиза SiCl_4 , и полученный гель был разделен на ряд порций, которые подвергались различным давлениям в гидравлическом прессе. В отжатых образцах определялось содержание воды путем прокалывания до 1000°. В табл. 4 и на рис. 3 даны результаты этих опытов.

Из табл. 4 и рис. 3 следует, что давлением можно удалить воду только до известного предела, после которого давление в изученных нами пределах не уменьшает содержания воды в геле.

ТАБЛИЦА 4

Влияние давления на содержание воды в геле

Способ получения геля	Давление в атмосферах	Содержание воды в %	Количество удаленной воды в % от первоначального содержания
Гидролизом четыреххлористого кремния	0	95,5	—
	70	74	85
	200	65	90
	700	59	92
	2000	58	93
Из растворимого стекла и золя, полученного при гидролизе ч. х. к.	0	85	—
	36	72	55
	100	66	66
	200	63	70
	300	63	70
	1000	63	70

Из табл. 4 и рис. 3 видно, что количество неудаляемой под давлением воды в двух разных гелях различно, что вероятно связано с неодинаковой их структурой.

Далее нами выяснено влияние удаления воды под давлением на адсорбционную способность готового силикагеля. Результаты сведены в табл. 5, из которой видно, что давление в изученных пределах или совсем не влияет на адсорбционную способность готового продукта, или влияет в очень незначительной степени, так как колебания в адсорбционной способности разных образцов лежат в пределах воспроизводимости опытов. Эти опыты показывают, что при удалении воды под давлением нарушается только грубая структура геля, и тонкая структура, определяющая адсорбционную способность геля,

давлением не затрагивается. Повидимому при давлении удаляется только та жидкость, которая заключена в наиболее крупных и легко разрушаемых капиллярах, в то время как мелкие поры противостоят давлению.*

ТАБЛИЦА 5

Давление в атмосферах	Адсорбция бензола в % при упругости насыщенного пара
0	53,1*
70	48,1
200	49,8
2000	51,0

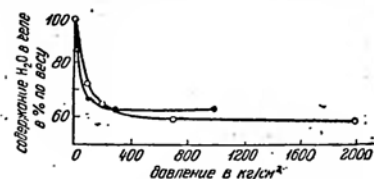


Рис. 3. Влияние давления на содержание воды в геле кремнекислоты.
○ — гель получен из SiCl_4 ;
● — гель получен из SiCl_4 и растворимого стекла.

Отмывку сырого геля от содержащихся в нем электролитов можно вести декантацией, непрерывной струей воды или в центрифуге. Расчет потребной при промывке воды можно производить с точностью, достаточной для практики, полагая, что заключающийся в геле HCl равномерно распределен по всей, пропитываемой геле, воде. При помещении геля в воду устанавливается концентрация HCl , равная рассчитанной по формуле разбавления

$$C_2 = C_1 \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^n,$$

где C_1 — начальная концентрация HCl в геле или промывной воды предыдущей промывки, C_2 — конечная концентрация HCl , V_1 — содержание воды в геле и V_2 — количество прилитой воды и n — число декантаций.

Проведя указанным образом расчет, мы получаем полное совпадение с опытом, как видно из следующего примера (см. табл. 6):

Отсюда следует, что практически при расчетах можно не считаться со связанной кремнекислотой водой и считать, что весь HCl равномерно распределяется во всей воде геля.

Следует отметить, что отмывка геля от HCl происходит значительно быстрее, чем отмывка от NaCl в случае получения геля из растворимого стекла.

Мы испытывали еще промывку гелей в центрифуге при 1000 оборотов в минуту и показали, что промывка в этом случае идет значительно быстрее, хотя расход воды и возрастает в несколько раз.

Получение гранулированного силикагеля, как было отмечено в прошлой работе, имеет большие преимущества, и мы поставили ряд опытов по выяснению условий грануляции. Гель, полученный из SiCl_4 , с содержанием 5% SiO_2 , очень рыхлый и гранулируется плохо. Гранулирование идет при незначитель-

* Эти данные получены до выяснения влияния температуры сушки, которая не велась в точно одинаковых условиях, чем и объясняется некоторое расхождение отдельных определений.

ТАБЛИЦА 6

Промывка	Содержание HCl в %	
	Рассчитано	Получено
2-я	0,452	0,449
6-я	0,00299	0,00292
7-я	0,00058	0,00058

ном давлении, и гранулы легко слипаются. Лишь после предварительного отжатия части воды из геля получаются удовлетворительные гранулы. Последние не слипаются, не рассыпаются при сушке и показывают прочность в 2—3 кг на одну гранулу. Чем больше удалено предварительным отжатием воды из геля, т. е. чем богаче гель SiO_2 , тем большие давления требуются при гранулировании. Так, при содержании SiO_2 в 13,2% гранулирование через фильеры в 5 мм диаметром и длине в 5 мм идет при 11 атмосферах, а при содержании SiO_2 в 26% требуется выше 100 атмосфер. При содержании SiO_2 около 10% гранулы получаются уже достаточно прочные и не слипаются друг с другом.

Как выяснилось из дальнейших опытов, гранулировать можно только такой гель, который получен из кислого золя SiO_2 . Минимальная концентрация свободной кислоты, которая должна содержаться в золе после взаимодействия растворимого стекла с кислотой, соответствует 0,2 норм. К тому же результату пришли и проф. А. П. Окатов* и инж. Ф. Н. Воронов при изучении условий получения гранулированного силикагеля.

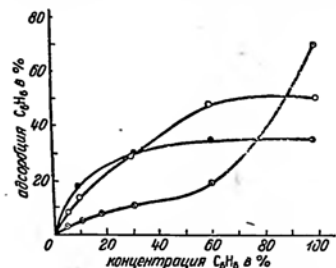


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола силикагелем, подвергнутым перед активацией различной обработке.

● — гель промывался холодной водой;
○ — гель промывался горячей водой;
○ — гель прогревался в воде при 100°C в течение 5 часов.

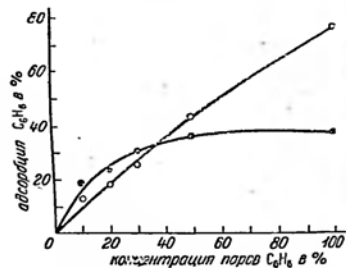


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров бензола силикагелем в зависимости от способа сушки.

● — гель сушился при 40°C;
○ — гель сушился при 150°C.

Сушка гранул ведется обычно при температуре выше 100°, чтобы обеспечить достаточную скорость испарения воды. Однако следует отметить, что сушка при высокой температуре аналогична провариванию сырого геля по методу Гольм'а⁶ и ведет к повышению активности при упругостях насыщенного пара, что, как показали Эдлер и Брандес⁶, соответствует падению адсорбции при малых упругостях пара. В таблице приведены данные по адсорбционной способности гелей, высушенных продуванием воздуха, имевшего температуру в 40°, 80° и 150°C до постоянного веса с последующей активацией при 150°C.

Из приведенной табл. 7 ясно, что, если желательно иметь гель с большой адсорбционной способностью к разбавленным парам, следует сушку вести при возможно низкой температуре. Чтобы сделать более наглядным влияние способа обработки гелей на их адсорбционную способность, мы приводим изотермы по бензолу и спирту на ряду с их динамической характеристикой по тем же веществам.

Определение статической адсорбции при различных упругостях пара производилось динамическим методом, как указано в прошлой статье. На

* Согласно личному сообщению со стороны указанных лиц, которым мы выражаем искреннюю благодарность.

табл. 8 и рис. 4 даны изотермы адсорбции на трех образцах геля, из которых ясна та закономерность, о которой мы уже упоминали в настоящей статье. В табл. 8, 9 и 10 в столбце P дана упругость пара, выраженная в процентах по отношению к упругости насыщенного пара, а в столбце A адсорбция в процентах.

ТАБЛИЦА 7

Адсорбционная способность силикагеля к насыщенным парам при различных условиях сушки

Температура сушки	Продолжительность сушки	Адсорбция C_6H_6 в %
40°	15 часов	33
80°	3 часа	73
150	2 "	80

ТАБЛИЦА 8

Изотермы адсорбции паров бензола силикагелем, полученным из ч. х. к.

Условия получения геля	P	A
Гель, промытый холодной водой	10	19
	30	29
	60	34
	100	34
Гель, промытый горячей водой	5	8
	10	13
	30	18
	60	47
Гель, прогретый в воде при 100° в течение 5 часов	5	3
	10	5
	20	7
	30	10
	60	18
	100	69

ТАБЛИЦА 9

Изотермы адсорбции паров бензола силикагелем

Условия сушки геля	P	A
Гель, просушенный при 40° С и активированный при 150°	10	18
	20	24
	30	31
	50	36
	100	37
Гель, просушенный при 150°	10	13
	20	18
	30	25
	50	43
	100	75

ТАБЛИЦА 10

Изотермы адсорбции паров этилового спирта силикагелем

Условия сушки геля	P	A
Гель, просушенный при 40° и активированный при 150°	10	15
	20	20
	30	22
	50	30
	100	37
Гель, просушенный при 150°	10	12
	20	13
	30	15
	50	19
	100	60

На табл. 9 и 10, рис. 5 и 6 даны изотермы адсорбции двух гелей, один из которых сушился с самого начала при 150°, другой же предварительно при 40° до постоянного веса, а затем остаток воды удалялся при 150°.

Особенно сильно заметно действие нагревания невысушенных гелей при испытании их на динамическую активность, определенную нами для тех же образцов, для которых приведены изотермы. Определение динамической активности производилось при скорости 0,5 л в минуту через 1 см² сечения при высоте слоя в 30 см и концентрации бензола в 50 мг на 1 л воздуха. На расстояние концентрации бензола определялось газовым интерферометром Цейсса. Сравнение динамических активностей геля, полученного из ч. х. к. и высушен-

ного при 40°, с гелем Докторовского завода говорит в пользу первого. Так гель Докторовского завода дает проскок C_6H_6 через 36 минут, а гель из ч. х. к. — через 120 минут. Надо полагать, что гель Докторовского завода либо промывался долгое время горячей водой, либо сушился при высокой температуре.

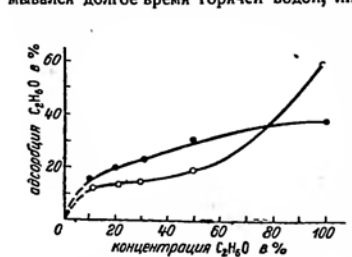


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров этилового спирта силикагелем в зависимости от способа сушки.
● — гель сушился при 40°C;
○ — гель сушился при 150°C.

адсорбционной емкостью угля по отношению к насыщенному пару и его динамической активностью, то для силикагеля этот параллелизм совершенно исключается.

На основании многочисленных полученных нами данных по динамической и статической активности различных образцов силикагеля можно утверждать, что гели, обладающие большой адсорбционной способностью к насыщенному пару, обладают малой динамической активностью при обычно принятых условиях испытания.

Выводы

1. Изучены условия гелеобразования для золь кремнекислоты, полученных гидролизом четыреххлористого кремния. Найдена зависимость времени гелеобразования от температуры и концентрации золь. Показано, что температурный коэффициент скорости образования гелей не зависит от концентрации кремнекислоты в золе, но зависит от концентрации водородных ионов.

2. Изучено удаление воды из сырых гелей путем отжатия в гидравлическом прессе при давлении до 2000 атм. Установлено, что при отжатии удаленная вода происходит только до определенного предела, по достижении которого дальнейшее повышение давления в изученных нами условиях не влияет на содержание воды в геле.

3. Изучены условия получения гранулированного силикагеля, и найдено

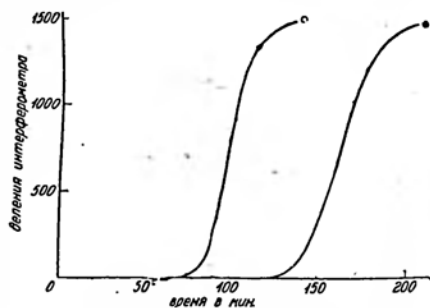


Рис. 7. Нарастание проскока бензола во времени для гелей различной обработки.
● — гель сушился при 40°C;
○ — гель сушился при 150°C.

что прочные не рассыпающиеся гранулы получаются только при образовании геля в кислой среде.

4. Изучено влияние условий отмывки геля от электролитов и сушки геля на адсорбционную способность. Найдено, что отмывка геля горячей водой и сушка при высокой температуре увеличивает его адсорбционную способность к насыщенным парам и понижает адсорбционную способность к разбавленным парам.

5. Проведено сравнение статической и динамической активностей для разных гелей, и показано, что гели с большой адсорбционной способностью к насыщенным парам обладают малой динамической активностью к ненасыщенным парам.

Поступило в Редакцию
10 февраля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунс и Шатуновская, Ж. хим. промыш. 7—34 (1931).—2. Hurd a Letteron, J. phys. Ch. 604 (1932).—3. Hurd a. Miller, J. phys. Ch. 2194 (1932).—4. O. R. P. 427998, Engl. Pat. 205081, Trans. p. 572959 и др.—5. Holmes, J. Ind. Eng. Ch. 18, 386 (1926).—6. Edler and Brandes, J. phys. Ch. 35, 3023 (1931).—7. Б. Брунс и О. Зарубина, Ж. физ. х., т. IV, 270 (1933).

ON THE OBTAINING OF SILICAGEL FROM SILICON TETRACHLORIDE

B. P. Bruns and E. A. Kostina

1. Conditions for the formation of gel from sols of silicic acid obtained by hydrolysis of silicon tetrachloride are studied.

The dependence of time of gel formation on the temperature and concentration of sols is found. It is shown, that the t° coefficient of rate of gel formation does not depend on the concentration of the silicic acid in the sol, but depends on the concentration of hydrogen ions.

2. The withdrawal of water from raw gels, by placing them into a hydraulic press, under pressure up to 2000 atm. is studied. It is established, that in pressing, the withdrawal of water has place only to a certain limit, on reaching which, further increase of pressure does not influence the content of water in the gel.

3. Conditions for obtaining granulated silicagel were studied and it was found, that durable, non crumbling granules, are obtained only in the formation of gel in an acid medium.

4. The influence of conditions for washing gel of electrolytes and drying gel by its adsorbing capacity is studied. It is found, that washing off gel with hot water and drying it at a high temperature increases its adsorbing capacity to saturated vapour and decreases it to diluted vapours.

5. A comparison is made of the static and dynamic activities for various gels and it is shown, that gels with a great adsorbing capacity for saturated vapours have a small dynamic activity for non saturated vapours.