

Взаємозв'язана група винаходів належить до способу і технологічної установки одержання високодисперсних оксидів шляхом гідролізу хлористих сполук, переважно у полум'ї повітряно-водного пальника, і може бути застосована для одержання тиксотропних загусників дисперсійних середовищ, наповнювачів полімерів, активних компонентів бурових розчинів, сировини для виготовлення високотемпературних теплоізоляційних матеріалів, скла, паперу та іншої мети.

Відомий спосіб одержання дисперсних оксидів шляхом гідролізу чотири хлористого кремнію та інших неорганічних хлоридів водою [1].

Проте утворені оксиди мають високу насипну густину та недостатньо однорідні по формі, складу та структурі поверхні.

Відомий спосіб синтезу високодисперсних оксидів металів взаємодією хлоридів металів з водою на поверхні зволоженого високодисперсного кремнезему [2]. Спосіб дозволяє підвищити та регулювати ступінь дисперсності кінцевих продуктів, але потребує наявності кремнезему з розвинутою поверхнею.

Відомий спосіб високотемпературного окиснення чи гідролізу хлоридів металів, наприклад, у полум'ї повітряно-водного пальника або при горінні вуглеводного палива [3].

Спосіб включає підготовку неорганічних хлоридів [4], їх гідроліз у полум'ї повітряно-водного пальника, коагулювання твердих частинок в агрегати, відділення їх від газової фази, очищення поверхні оксидів від адсорбованих речовин продувкою вологим повітрям при нагріванні.

Проте процеси супроводжуються виділенням великої кількості тепла, кислих газоподібних продуктів, що утруднює підвищення потужності реакторів, створення замкнених по хлору виробничих циклів.

Також відомий, вибраний як прототип, спосіб промислового синтезу високодисперсного діоксиду кремнію, який включає процеси приготування тетрахлориду кремнію, гідролізу його в полум'ї повітряно-водного пальника, обробки поверхні оксиду та виділення продуктів [5].

Цей спосіб має істотні недоліки. Виділення великої кількості тепла при підвищенні агрегатної потужності ускладнює створення збільшених реакторів, не дозволяє розширити сировинну базу, спростити технологію, створити автоматизований замкнений процес, покращити якість обробки поверхні оксидів.

Найбільш близькою до запропонованої технологічної установки в групі винаходів за сукупністю ознак є установка для синтезу високодисперсних оксидів, яку використовують в технології промислового виробництва високодисперсного кремнезему-аеросилу, яка прийнята як прототип [5].

Технологічна установка одержання високодисперсних оксидів містить реактор приготування неорганічних хлоридів, реактор їх гідролізу у полум'ї повітряно-водного пальника, реактор обробки поверхні оксидів та їх виділення.

До причин, що перешкоджають одержанню очікуваного технічного результату при використанні відомої установки, відноситься те, що процеси синтезу хлоридів і процеси одержання дисперсних оксидів розділені і не утворюють замкнений цикл виробництва із циркуляцією в ньому компонентів, насамперед хлору. При цьому збільшення реакторів установки, наприклад, підвищення їх потужності до 1,0 тисяч тонн діоксиду кремнію в рік, обмежено інтенсивним виділенням тепла, процесами коагуляції оксидів, обробки їх поверхні.

Технологічні процеси одержання високодисперсних оксидів визначаються, насамперед, конструкцією реакторів хлорування, одержання високодисперсних оксидів та реактора обробки їх поверхні. У відомому реакторі хлорування - горизонтальній печі для спалювання кускового кремнію (феросиліцію) в хлорі, потрібна сировина з визначеним складом для рівномірного розподілу хлору по перерізу печі. Видалення дрібної фракції кремнію зменшує гідростатичний опір, запобігає локальним перегрівам в реакторі, але збільшує витрату сировини. Наявність у феросиліції домішок кальцію, магнію спричиняє обволікання шихти утвореними хлоридами цих елементів, що призводить у відомій конструкції печі до застосування ручної праці, порушує технологічний процес, збільшує втрати продукту, утруднює автоматизацію і механізацію процесу.

Конструкція відомого реактора для синтезу високодисперсних оксидів в полум'ї повітряно-водного пальника також обмежує створення високопродуктивних промислових агрегатів, в яких необхідно інтенсифікувати процес коагуляції утворюваних високодисперсних оксидів. Застосування довгих багатокільцевих труб як коагулятора збільшує гідростатичний опір технологічної установки, що зменшує її продуктивність.

В основу першого із групи винаходів поставлено завдання збільшення продуктивності технологічного процесу синтезу високодисперсних оксидів, підвищення якості кінцевих продуктів та екологічних характеристик процесу.

В основу другого із групи винаходів поставлено завдання створення апаратурного забезпечення заявленого способу в автоматизованому замкненому режимі, створення агрегатів з підвищеною продуктивністю, поліпшення якості продукції та екологічних характеристик установки.

Перше поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання високодисперсних оксидів, який включає процеси приготування хлористих сполук, гідролізу їх в полум'ї пальника, обробки поверхні оксидів та виділення продуктів, згідно з винаходом, принаймні, один із процесів проводять, надаючи його компонентам одночасне переміщення уздовж реактора і, принаймні, одному із компонентів зворотно-поступальний рух відносно стінки реактора і поперек потоку, повертаючи частину компонентів

з виходу на вхід, принаймні, одного із реакторів. Рух компонентів в реакторі створюють переважно його обертанням відносно осі, яка розташована під кутом до рівня горизонту. При цьому рух компонентів здійснюють сумарною дією відцентрових, гравітаційних сил і/або сил тиску газового середовища, переважно змінюючи кут нахилу реактора і/або кількість його обертів. Як хлористі сполуки використовують неорганічні та елементоорганічні хлориди. В процесі одержання дисперсних оксидів неорганічні хлориди готують хлоруванням і/або гідрохлоруванням елементів і/або хлоруванням сполук в присутності відновників та каталізаторів. В реакторі хлорування процес проводять на поверхні кускового кремнію і/або подрібненого кремнію, і/або розплаву кремнію, і/або кремнію у розплаві хлористих солей. В процесі одержання неорганічних хлоридів застосовують хлор, одержаний, принаймні, із частини хлористого водню при його каталітичному окисненні і/або електролізом концентрованої соляної кислоти. В пальнику спалюють водень або органічні, або елементоорганічні сполуки, або їх суміш в потоці повітря або кисню, або їх суміші. В процесі обробки поверхні оксидів застосовують неорганічні сполуки, переважно неорганічні хлориди і/або елементоорганічні, і/або органічні сполуки в інертному середовищі. Процеси обробки поверхні оксидів можуть бути проведені в середовищі продуктів горіння полум'я, переважно у відсутності кисню. Також процеси можуть бути проведені в реакторах, внутрішній шар яких виготовлений із керамічних матеріалів, переважно із оксидів.

Запропонований спосіб дозволяє інтенсифікувати процеси одержання неорганічних хлоридів та високодисперсних оксидів. Інтенсифікація процесів досягається декількома шляхами.

В процесі хлорування спільною дією відцентрових та гравітаційних сил утворюються поперечні потоки, що забезпечує перемішування компонентів, які співударяються, при цьому руйнується екрануючий шар поверхневих оксидів, рідких хлоридів, що сприяє поновленню активної поверхні кремнію, доступної для хлорування, зокрема стає можливим застосування хлору, одержаного каталітичним окисненням або електролізом хлористоводневої кислоти, який містить домішку кисню. Інтенсифікація досягається також створенням в реакторі рухомих реагуючих потоків і потоків охолодження, послідовним проведенням хлорування з використанням як кускових фракцій, так і подрібненого кремнію, феросиліцію, а також їх хлорування у розплаві хлористих солей, досягненням неперервності процесу, відсутністю періодичних зупинок для розпушування, високою механізацією всіх операцій по обслуговуванню реактора. Також хлорування при високих температурах збільшує швидкість реакції і вихід тетрахлориду кремнію. Інтенсивне охолодження реактора при цьому досягається як внутрішніми, так і зовнішніми потоками теплоносіїв, що стабілізує технологічний процес, зменшує побічні реакції при хлоруванні.

В процесі гідролізу утворений високодисперсний діоксид кремнію уловлюється шаром циркулюючого раніше синтезованого оксиду, що дозволить усунути коагулятор, виконаний у відомій схемі у вигляді довгого вигнутого трубчастого змійовика, що зменшить гідравлічний опір потоку. При цьому циркулюючий в реакторі гідролізу завислий шар оксиду утворюється тиском газового середовища в процесі подачі частини раніше одержаного оксиду з виходу на вхід реактора і підтримується його обертанням.

В процесі обробки поверхні оксидів використання обертового реактора-десорбера також поліпшує очищення поверхні оксидів від побічних продуктів реакції. Очищення оксидів проводять потоком вологого повітря або азоту в процесі циркуляції "киплячого шару" оксидів. Заявлений спосіб у порівнянні з відомим дозволяє істотно поліпшити якість обробки поверхні дисперсних оксидів хімічними реагентами.

Суть способу пояснюються конкретними прикладами виконання.

Приклад 1. Обертають реактор хлорування, установлений під кутом 10° до рівня горизонту, і подають 36,5 кг кремнію і 183,8 кг хлору. Кремній нагрівають до температури $400-600^\circ\text{C}$. При цьому частинки кремнію

одночасно переміщуються уздовж реактора та зворотно-поступально відносно його стінки при обертанні реактора із швидкістю 1 оберт/хв. Утворений чотири хлористий кремній уловлюють, охолоджують і повертають знову в реактор для підтримання температури хлорування в інтервалі $800-1000^\circ\text{C}$. Обертання реактора дозволяє в безперервному процесі збільшити вдвічі швидкість реакції у порівнянні із швидкістю взаємодії у нерухомому реакторі. Обертання реактора усуває ручні операції розпушування шару кремнію. Одержаний тетрахлорид кремнію після очищення ректифікацією змішують з повітрям і спалюють відомим способом у нерухомому реакторі в полум'ї повітряно-водневого пальника. Утворений високодисперсний діоксид кремнію очищують відомим способом у нерухомому реакторі десорбції від кислих продуктів реакції. Вихід високодисперсного діоксиду кремнію становить 77,5 кг.

Приклад 2. Обертають реактор хлорування та реактор гідролізу тетрахлориду кремнію. В реакторі хлорування виконують процес аналогічний прикладу 1. В реакторі гідролізу спалюють в ламінарному полум'ї 220 кг тетрахлориду кремнію, $72,5\text{ м}^3$ водню та 209 м^3 повітря. Отримують 77,5 кг високодисперсного діоксиду кремнію. Утворений діоксид кремнію уловлюють і відокремлюють від газоподібних продуктів реакції в "киплячому шарі" в потоці циркулюючого діоксиду кремнію, частину якого повертають з виходу на вхід реактора в кількості необхідній для уловлювання утворених частинок оксидів, підтримуючи температуру в процесі в інтервалі $500-800^\circ\text{C}$.

Приклад 3. Обертають реактори хлорування, гідролізу та реактор обробки поверхні оксидів та їх виділення. В перших двох здійснюють процеси аналогічні прикладам 1, 2. В реакторі обробки поверхні оксидів подають в протитечії діоксид кремнію та послідовно вологе і сухе повітря, забезпечуючи їх циркуляцію для підтримання температури в інтервалі $800-400^\circ\text{C}$.

Обертання реактора забезпечує підвищення його продуктивності, підтримуючи частинки оксиду в завислому стані в газовому потоці до забезпечення часу очищення поверхні.

В таблиці наведені характеристики високодисперсних оксидів, отриманих заявленим і відомим способами.

Таблиця

Приклади	pH суспензії	Масова частка води, %, не більше	Продуктивність, т/рік
Приклад 1	4,0-4,35	1,0-1,5	500-1000
Приклад 2	4,0-4,35	1,0-1,5	500-1000
Приклад 3	4,0-4,4	1,0-1,5	500-1000
Прототип	3,6-4,3	1,5-4,0	250-300

Результати наведені в таблиці свідчать, що всі три приклади здійснення заявленого способу мають значну перевагу в порівнянні з прототипом. Зниження концентрації хлористого водню та води на поверхні діоксиду кремнію дозволяє підвищити якість високодисперсних наповнювачів для використання їх, наприклад, в електрокабельній продукції, теплостійких полімерах, оптичних матеріалах та інших системах. Підвищена продуктивність та екологічні характеристики технологічного процесу синтезу високодисперсних оксидів.

Друге поставлене завдання вирішується тим, що в технологічній установці одержання високодисперсних оксидів, яка містить реактор приготування хлористих сполук, реактор їх гідролізу, реактор обробки поверхні оксидів та їх виділення, згідно з винаходом, принаймні, один із реакторів установлений з можливістю утворення потоків компонентів, які одночасно переміщуються уздовж реактора, і, принаймні, одноразово зворотно-поступально відносно його стінки та поперек потоку, а його транспортні канали сполучені з можливістю повернення частини компонентів з виходу на вхід, принаймні, одного із реакторів. Принаймні, один із реакторів обертається відносно осі, яка розташована під кутом до рівня горизонту. Будь-який із реакторів може бути

виготовлений, принаймні, із двох частин, які містять ковзні ущільнення, і установлені з можливістю обертання, принаймні, однієї із них. Принаймні, один із реакторів має внутрішню керамічну футерівку, виготовлену переважно із одержуваних оксидів.

Обертання похилого реактора спричиняє зустрічне переміщення його реагуючих компонентів - хлору, кремнію та тетрахлориду кремнію одночасно в поперечному і поздовжньому напрямку. При цьому із зони високих температур інтенсивно відводиться надлишкове тепло через стінки обертового реактора і циркулюючими потоками компонентів.

Інтенсифікація процесів дозволяє збільшити вихід продукції з одиничного об'єму реактора, що призводить до підвищення його потужності. Зворотно-циркулюючий рух потоків в кожному чи в послідовно зв'язаних реакторах забезпечує замкнений цикл в системі і дозволяє відмовитися від виводу із неї хлористих сполук, наприклад, у вигляді соляної кислоти. Одержання високодисперсних оксидів в замкненому циклі підвищує екологічні характеристики виробництва.

Як показано на фіг. технологічна установка одержання високодисперсних оксидів містить реактор хлорування 1, який зв'язаний з бункером 2 через дозатор 3, реактор хлорування зв'язаний також з блоком розділення неорганічних хлоридів 4, з повітряно-водневим пальником 5, реактором гідролізу 6, вузлом відбору оксидів 7, пристроєм розділення компонентів 8, реактором обробки поверхні оксидів 9, блоком одержання хлору, водню 10, абсорбером 11 та блоком виділення оксидів 12.

Установка працює таким чином.

В реактор хлорування 1 подають хлор або хлористий водень або їх суміш протитечію потоку, наприклад, кремнію, який надходить із бункера 2 через дозатор 3. Утворені неорганічні хлориди після розділення та очистки методом ректифікації в блоці 4 дозують і повітрям подають у повітряно-водневий пальник 5 в реакторі гідролізу 6. В реакторі в результаті гідролізу і/або окиснення у водневому полум'ї із тетрахлориду кремнію утворюється високодисперсний діоксид кремнію, який відділяється від газової фази у пристрої 8, наприклад, з допомогою циклонів, фільтрів і подається для обробки його поверхні та очистки в реактор 9 назустріч потоку повітря або азоту, парам води або іншим речовинам.

Протитечіюний рух компонентів досягається за рахунок обертання реакторів 1,6,9, установлених під кутом до рівня горизонту. В результаті дії в них гравітаційних та відцентрових сил в кожному реакторі компоненти одночасно рухаються уздовж осі реактора і зворотно-поступально відносно його стінки.

Вивід високодисперсних оксидів здійснюють блоком 12. Додатково, принаймні, в один із реакторів частину компонентів повертають із виходу реактора на його вхід. Наприклад, в реактор 1 для усунення перегріву подають охолоджений тетрахлорид кремнію. В реактор 6 для поліпшення коагуляції високодисперсних частинок - діоксид кремнію. В реакторі 9 для поліпшення обробки поверхні утворюють циркуляцію діоксиду кремнію. Крім того, утворені крупні фракції оксидів повертають із реакторів 6,9 на вхід реактора 1. Утворений хлористий водень із реакторів 6,9 після уловлювання та виділення може повертатися в реактор 1 або, наприклад, після уловлювання в абсорбері 11 16%-ною соляною кислотою у вигляді утвореної при цьому концентрованої соляної кислоти (33%) піддають у блоці 10 електролізу. Утворений хлор та водень знову подають на вхід реакторів 1, 6, здійснюючи замкнений по хлору або хлористому водню цикл. В абсорбері 11 також уловлюється легка фракція оксидів, яку після виділення повертають в реактор 1 чи 9. Можливе окиснення хлористого водню повітрям до хлору та його повернення в цикл, що проводять також у відомих каталітичних процесах, наприклад, із застосуванням каталізаторів, які містять хлористі сполуки міді.

Потік вихідних речовин і охолоджених продуктів в реакторах спільно з поперечними зворотно-поступальними потоками постійно переміщуваних частинок при його обертанні інтенсифікує процеси, дозволяє підвищити продуктивність технологічної установки.

Застосування заявленої групи винаходів дозволяє отримати високодисперсні оксиди на основі алюмінію, титану, заліза та інших елементів.

Таким чином, наведені дані підтверджують досягнення технічного результату при здійсненні заявленої групи винаходів.

Джерела інформації

1. Айлер Р. Химия кремнеземов. М.: Мир, 1982. - С. 784.
2. А.с. СССР №589209, МПК С 01G 1/02, 1976.
3. Патент США №2951044, кл. 252-313, 1960.
4. Фурман А.Н. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. - С. 198.
5. Сушко Р.В. Тарасович Ю.С. и др. О формировании поверхности аэрозоля в процессе пирогенного синтеза кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. - 1977. - №5. С.32-35.

