

Сайфутдинова Неля Ильясовна, Студентка бакалавриата
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

ПОДГОТОВКА ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА ДЛЯ НАПЛАВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Аннотация. Исследование технологии подготовки парогазовой смеси тетраэтоксисилана (ТЭОС) для наплава кварцевого стекла, направленная на оптимизацию процесса и повышение качества конечного продукта.

Ключевые слова: Кварцевое стекло, тетраэтоксисилан, синтез кварцевого стекла.

1 Кварцевое стекло: свойства и методы получения

Кварцевое стекло (также называемое стеклообразным диоксидом кремния, SiO_2) – это неорганический материал, получаемый путем плавления природного кварца или синтетического диоксида кремния с последующим быстрым охлаждением для предотвращения кристаллизации. В отличие от обычного стекла (например, натрий-кальциевого), которое содержит различные оксиды-модификаторы, кварцевое стекло состоит практически только из SiO_2 (чистота $\geq 99,9\%$), что придает ему уникальные свойства.

Уникальные свойства кварцевого стекла продиктованы его микроструктурой – сетью атомов кремния и кислорода, связанных устойчивыми ковалентными связями. Из-за отсутствия кристаллической решетки и регулярного расположения атомов материал обладает высокой оптической прозрачностью, особенно в ультрафиолетовом диапазоне, поскольку зерновые границы и дефекты, способные рассеивать свет, отсутствуют. Аморфная природа вещества обеспечивает однородность его характеристик: тепловое расширение, электропроводность и механическая прочность одинаковы во всех направлениях. Дополнительно, кварцевое стекло не характеризуется фиксированной температурой плавления, а постепенно размягчается при нагревании, что существенно отличает его от кристаллических форм SiO_2 .

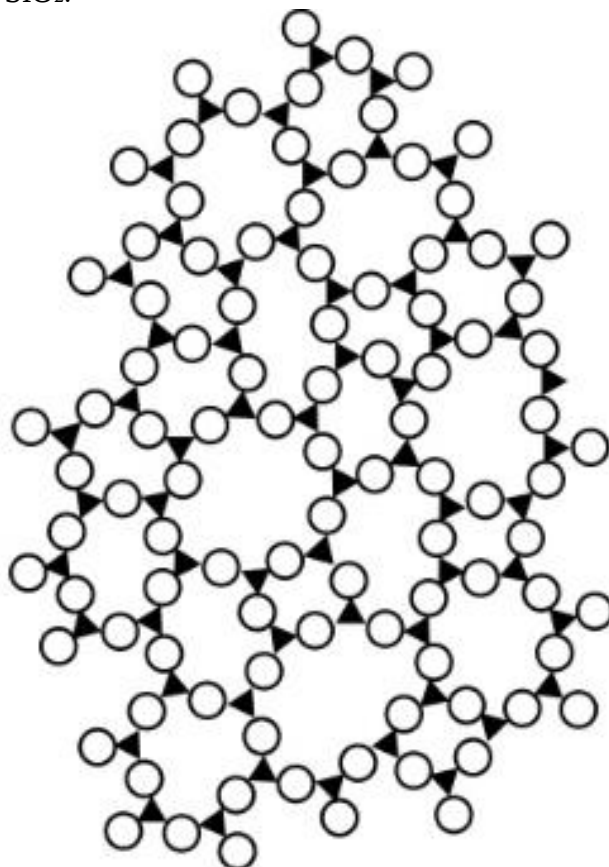


Рис 1 – Структура кварцевого стекла



1.1. Физико-химические характеристики кварцевого стекла

Основные свойства чистого кварцевого стекла приведены в таблице 1 [1]

Таблица 1

Основные свойства кварцевого стекла

Свойство	Значение
Плотность, г/см ³	2,20
Показатель преломления	1,458
Коэффициент линейного термического расширения, град-1	5,7*10-7
Теплоемкость, кал/г*град	0,177
Теплопроводность, кал/см*град	0,0033
Микротвердость, кг/мм ²	703
Прочность, кг/мм ² : стержней 7 волокон 120	

Основные свойства кварцевого стекла:

- ☐ низкое поглощение света;
- ☐ устойчивость к ионизирующему излучению;
- ☐ высокая однородность;
- ☐ стойкость к критичным температурам;
- ☐ отличная сопротивляемость лазерному излучению;
- ☐ инертность по отношению к воздействию кислот.

1) Оптические свойства

Кварцевое стекло, как и его минералогический аналог – кристалл кварца, отличается исключительными оптическими характеристиками. Даже высококачественные образцы обычного стекла не могут похвастаться полной прозрачностью, поскольку часть проходящего света неизбежно поглощается. В кварцевом варианте, даже при значительной толщине, практически отсутствуют визуальные искажения, что обеспечивает минимальное затухание света. К примеру, пластина из кварцевого стекла толщиной 10 см пропускает свет примерно в 2,5 раза эффективней, чем рамочный образец стандартного стекла.

Более того, материал проявляет наибольшую прозрачность именно для ультрафиолетового диапазона, что делает его незаменимым при изготовлении ртутных ламп и приборов для УФ-стерилизации.

2) Термическая устойчивость

Одним из существенных преимуществ кварцевого стекла является его способность выдерживать резкие изменения температуры. В отличие от обычных стекол, оно не трескается даже при резком нагреве или быстром охлаждении. Это свойство связано с тем, что коэффициент теплового расширения у данного материала примерно в 20 раз ниже, чем у большинства других стекол, что гарантирует его стабильность при экстремальных температурных колебаниях.

3) Газопроницаемость и диэлектрические свойства

Помимо прочих качеств, кварцевое стекло демонстрирует способность пропускать газы при определённых условиях. Особенно заметно это свойство для гелия и водорода, хотя при увеличении толщины и уменьшении температуры проницаемость снижается. Для понимания можно отметить, что этот показатель превосходит таковые для других видов стекол примерно в 300 раз. Дополнительно, высокий диэлектрический коэффициент позволяет использовать материал для создания изоляционных компонентов.

4) Химические свойства

Еще одной важной особенностью является высокая устойчивость кварцевого стекла к воздействию кислотных сред. Материал не вступает в реакцию с большинством кислот вне зависимости от их концентрации. Лишь фосфорная и плавиковая кислоты способны вызвать



изменения, и даже в этих случаях разрушение происходит значительно медленнее – в 10 раз медленней, чем у обычного стекла. Именно поэтому такой материал находит широкое применение при изготовлении лабораторного оборудования [2].

1.2. Области применения кварцевого стекла

Благодаря своим исключительным характеристикам, кварцевое стекло находит применение в широком спектре отраслей промышленности и научных исследований. Оно используется для изготовления как лабораторного оборудования, так и оптических приборов, полупроводниковых микросхем, солнечных элементов и множества других изделий. Кроме того, в промышленном производстве используют кварцевое стекло для создания печей, способных выдерживать экстремально высокие температуры.

Основные направления применения кварца включают:

- **Электронику:** здесь кристаллический кварц применяют для создания резонаторов, которые обеспечивают стабильную частоту колебаний в таких устройствах, как часы, компьютеры, мобильные телефоны, радиоприемники и передатчики. Кварцевое стекло в виде изделий используется в электронике для производства интегральных схем, полупроводниковой продукции. Из кварцевого стекла изготовлены акселерометры, датчики положения летательных аппаратов и т. д.
- **Оптику:** за счёт высокой преломляющей способности и широкой диапазонной прозрачности (как в видимом, так и в ультрафиолетовом спектрах) кварцевое стекло используется при производстве линз, призм и других оптических компонентов, что имеет значение в микроскопии, спектроскопии и лазерных технологиях.
- **Металлургию:** в процессе производства стали важным компонентом является кремнезем, получаемый из кварца, который помогает снизить содержание кислорода и посторонних примесей, тем самым улучшая качество металла.
- **Изготовление стекла и керамики:** высокая устойчивость к температурам и химическим воздействиям делает кварцевый песок незаменимым сырьём в этих отраслях. На основе кварцевого стекла изготавливается кварцевая керамика, которая применяется в специальной технике.
- **Ювелирное дело:** определённые виды кварца (например, аметист, цитрин, топаз) широко используются в ювелирных украшениях благодаря своей красоте и отличным оптическим свойствам.

Изделия из кварцевого стекла находят применение в таких областях, как научные исследования, производство оптических приборов, лабораторное оборудование и электроника. Примеры включают:

- **Лабораторную посуду:** пробирки, колбы, петли для микроскопов и другие предметы, требующие высокой прозрачности и устойчивости к химическим реакциям.
- **Оптические компоненты:** линзы, призмы и специализированные окна.
- **Кварцевые трубки:** применяемые в процессах термообработки, плавки металлов и изготовлении полупроводников благодаря своей способности выдерживать высокие температуры.
- **Фотоэлектрические приборы:** солнечные батареи и фотоэлементы, обеспечивающие преобразование света в электрический сигнал.
- **Кварцевые волокна:** используемые в системах оптической связи, они позволяют передавать данные на большие расстояния практически без потерь. Так же из кварцевого волокна изготовлены высокотемпературные ткани для авиационной техники [3].

1.3. Методы синтеза кварцевого стекла

Известные способы получения кварцевого стекла предусматривает плавление природного сырья, в качестве которого используют природные разновидности горного хрусталя, жильный кварц, кварцевый песок, т.е. кристаллические минералы SiO_2 .

К недостаткам данных способов можно отнести малую распространенность достаточно чистых пород, необходимость трудоемких процессов по сортировке, удалению поверхностных загрязнений химическим травлением в агрессивных средах и др.



Известный способ получения кварцевого стекла из синтетической поликремневой кислоты предусматривает добычу кварца, превращение его либо в летучие соединения кремния, такие как хлорид, алкоксисиланы, либо в растворимые соли – силикаты металлов [4].

Существуют различные методы синтеза кварцевого стекла:

Электротермический метод. Для получения кварцевого стекла данным способом используются вакуумные печи с кварцеплавильной установкой. В процессе плавления, происходящем в графитовом тигле, кварцевая крупка – полученная после фракционной обработки исходного сырья – расплавляется при температуре не выше 1750°C, поскольку при более высоких значениях в расплаве начинают формироваться пузырьки. В целях их устранения в конце процесса подается газ под давлением (чаще всего азот), который не реагирует ни с графитом, ни с материалами нагревательных элементов (молибденом и вольфрамом).

В лабораторных исследованиях наплавление производится посредством засыпания кварцевой крупки в узкостенную ампулу из кварцевого стекла, имеющую верхнее отверстие диаметром 2–3 мм. Такой подход позволяет избежать взаимодействия крупки с летучими оксидами молибдена или вольфрама, которые могут возникать при реакции названных элементов с кремнезёмом или при наличии влаги из кварца, приводящей к дополнительному насыщению кислородом. При этом варочная температура может достигать 2000°C.

Газопламенный метод. Здесь кварцевая крупка природного или синтетического происхождения равномерно подается на поверхность расплавленного кремнезёма, разогретого водородно-кислородным пламенем. В зоне пламени факела температура может достигать 2100–2200°C, что обеспечивает мгновенное плавление частиц крупки (за доли секунды). Образовавшиеся капли распространяются по поверхности расплава и затем быстро охлаждаются. Итоговое стекло характеризуется однородностью вдоль направления наплавления, но имеет слоистую неоднородность в поперечном направлении, что отражается на изменчивости показателя преломления по параллельным слоям и должно учитываться при производстве оптических изделий.

Плазменный метод. Плазменное напыление материалов на основе кварцевого стекла представляет собой метод, основанный на осаждении ультратонких слоев диоксида кремния (SiO_2) на различные основания с участием высокотемпературной плазмы. Сначала готовят исходный материал, который может быть представлен как порошком кварцевого стекла, так и его прекурсорами, например, тетраэтоксисиланом ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), который при термическом воздействии распадается на SiO_2 . Перед нанесением подложку (например, кремниевые пластины, металлические или керамические элементы) тщательно очищают, используя химические или плазменные методы для устранения примесей.

Плазменное состояние создается с помощью плазмотрона, который посредством электрического разряда (будь то дуговой или высокочастотный) приводит к ионизации газов, таких как аргон, азот, кислород или их комбинации. Достигнув температур порядка 10000–15000 К, плазма способен расплавить кварцевый материал, плавящая температура которого составляет примерно 1700°C. При этом порошок SiO_2 или его прекурсоры попадают в динамически движущуюся плазменную струю, где происходит их мгновенное плавление или испарение. Затем расплавленные частицы переносятся на подготовленную поверхность подложки, где формируется сплошной и равномерный слой, быстро переходящий в стекловидное состояние благодаря быстрому отверждению. В некоторых случаях применяется контролируемое охлаждение для минимизации образования трещин.

Среди основных регулируемых параметров процесса можно выделить состав газа (например, аргон с добавлением кислорода для ускорения окисления или водорода для повышения температуры), мощность плазмотрона, варьирующуюся от 30 до 200 кВт, давление в установке (работа в вакууме или при атмосферном давлении), а также скорость подачи сырья (обычно в пределах 10–100 г/мин) и требуемую толщину нанесённого слоя (от нанометров до миллиметров). В состав оборудования входят различные виды плазмотрона (дуговые, высокочастотные, микроволновые), устройства для подачи газа и порошка, вакуумные камеры, а также системы охлаждения и автоматизированного управления процессом.



Преимущества данного метода заключаются в обеспечении высокого уровня чистоты покрытия (благодаря использованию вакуума), улучшенной адгезии за счёт предварительной активации поверхности плазмой, а также возможности наносить слои даже на сложно сформированные элементы с контролем их микроструктуры (аморфная или с частичным кристаллическим строением). К числу недостатков можно отнести значительные затраты на оборудование и энергию, сложность точной регулировки технологических параметров и ограничение размеров обрабатываемых подложек, зависящее от габаритов вакуумной камеры.

Парофазный способ. Для получения стекла, практически свободного от примесей металлов, используют методы синтеза кварцевого стекла из дешевого химического соединения – летучего тетрахлорида кремния (SiCl_4). Существует два варианта такого синтеза. Первый вариант сводится к высокотемпературному гидролизу SiCl_4 в факеле водородно-кислородного пламени:



Основу второго метода составляет высокотемпературное окисление SiCl_4 кислородом в факеле высокочастотной плазмы:



В ходе реакций образующийся газообразный диоксид кремния стремительно конденсируется, превращаясь в мельчайшие частицы аморфного кремнезема размером примерно 0,1 мкм. Эти микрочастицы, будучи перенесёнными горячим газовым потоком, оседают на поверхности расплавленного блока, который их улавливает. Благодаря очень малым размерам аэрозольного SiO_2 получается стекло, лишённое зернистых неоднородностей и обладающее оптической однородностью во всех направлениях. Синтез стекла по первой реакции проводится в атмосфере с высоким содержанием воды, что способствует активному взаимодействию аэрозольных частиц SiO_2 с влагой. В результате получаемое паросинтетическое стекло характеризуется значительным содержанием гидроксильных групп ($\text{OH}-$), что приводит к интенсивному поглощению света в ИК-диапазоне (2600–2800 нм). Для создания кварцевого стекла без гидроксильных групп используют вторую реакцию. Анализ уравнений реакций 1 и 2 показывает, что помимо SiO_2 образуются также газообразный хлороводород или хлор, которые частично сохраняются в стекле и влияют как на тип структурных дефектов, так и на его радиационно-оптическую устойчивость. Тем не менее, метод парофазного синтеза кварцевого стекла остаётся самым эффективным [5].

2 Тетраэтоксисилан (ТЭОС) как прекурсор для наплава стекла

2.1. Химическая структура и свойства ТЭОС

Тетраэтоксисилан – это эфир, полученный в результате реакции ортокремниевой кислоты с этиловым спиртом, формула которого $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. Данное вещество представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, характеризующуюся высокой летучестью и обладает выраженным пряносладким запахом, напоминающими спирт.

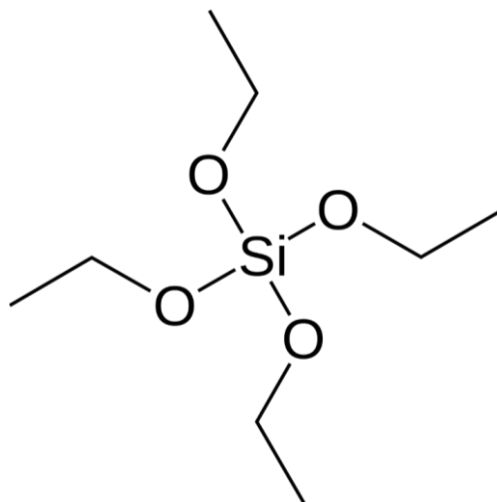


Рис 2 – Структура тетраэтоксисилана



До 1960-х годов эфиры-ортосиликаты синтезировали путем прямой этерификации ацетонового раствора ортокремниевой кислоты, который образовывался при разложении жидкого стекла с участием ацетона и минеральных кислот, с последующим осаждением из 10–12%-ного раствора ацетона. Данный метод отличался невысокой степенью чистоты конечного продукта и ограниченным выходом тетраэтоксисилана.

С развитием кремниевых технологий возникло производство тетрахлорида кремния в масштабных объемах, что к 1970-м годам обеспечило массовое изготовление тетраэтоксисилана посредством реакции тетрахлорида кремния с этанолом при выходе, практически приближенном к теоретическому максимуму.

Тетраэтоксисилан обладает отличной совместимостью с органическими растворителями, а также с водой и водными растворами кислот. При контакте с водой или водными растворами минеральных кислот он подвергается гидролизу с выделением этанола, после чего последовательно происходят конденсационные реакции гидроксипроизводных. Скорость формирования геля может варьироваться в зависимости от условий гидролиза, таких как температура, тип катализатора и использование органических растворителей.

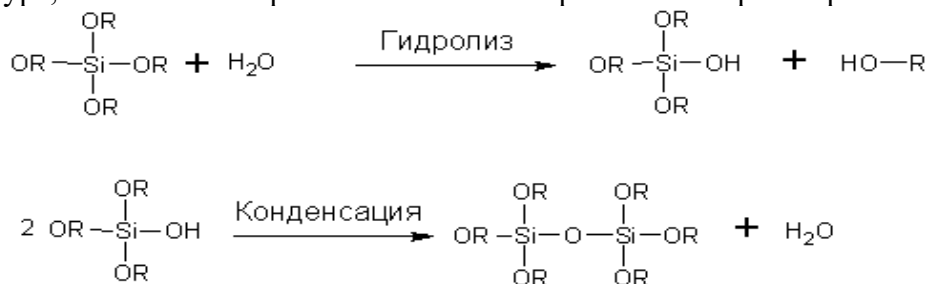


Рис 3 – Механизм конденсации тетраэтоксисилана

В присутствии различных спиртов (а иногда и в сочетании с катализатором) тетраэтоксисилан вступает в обратимую реакцию переэтерификации, соединяясь с молекулами доступного спирта при одновременном выделении этанола. Для полного осуществления реакции этанол обычно удаляют либо самостоятельно, либо с помощью компонента, образующего азеотропную смесь.

Механизм взаимодействия компонентов парогазовой смеси, используемой в процессе осаждения, основывается на сложных химических реакциях, в частности, гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана (ТЕОС). Когда смесь подается в реакционную зону, происходит гидролиз ТЕОС, в результате чего образуется кремнезем. Этот кремнезем затем осаждается на подложке, формируя тонкий слой, который обладает необходимыми свойствами.

Контроль температуры и давления в процессе является критически важным, поскольку эти параметры существенно влияют на скорость протекания реакции, а также на равномерность и качество образуемого покрытия. Например, слишком высокая температура может привести к неравномерному осаждению, тогда как низкая температура может замедлить процесс и снизить эффективность реакции.

Кроме того, введение дополнительных газов, таких как кислород, может значительно улучшить качество получаемого покрытия. Это связано с тем, что кислород способствует повышению однородности осаждаемого материала, что, в свою очередь, приводит к улучшению механических и оптических свойств получаемого слоя. Таким образом, оптимизация условий реакции и состав парогазовой смеси являются ключевыми факторами для достижения высококачественных результатов в процессе осаждения кремнезема.

Данное соединение применяется в стоматологии, ювелирном деле и керамической промышленности в составе самоотверждающихся составов, используемых для снятия слепков. Кроме того, тетраэтоксисилан является исходным материалом для синтеза других эфиров ортокремниевой кислоты посредством переэтерификации с параллельной отгонкой этилового спирта, а также используется в качестве отвердителя при создании кремнийорганических полимеров [6].



2.2. Методы синтеза и очистки ТЭОС

Методы синтеза тетраэтоксисилана можно разделить на две основные категории, основанные на природе исходных реагентов и условиях протекания реакции.

Первый метод представляет собой прямой синтез этоксисиланов из элементного кремния с использованием абсолютного этилового спирта. В данном подходе реакция протекает по стехиометрическому уравнению:



Данная реакция позволяет непосредственно образовать тетраэтоксисилан из кремния и спирта. Эта технология требует предварительной подготовки исходных компонентов: кремний высокой чистоты (например, марки КР-1 с частицами более 50 мкм, подвергнутый дополнительной очистке гидросепарацией) и абсолютного этилового спирта с минимальным содержанием воды (до 0,1–0,15%) для минимизации негативного влияния влаги на реакционную скорость. Реакция проходит в жидкой фазе при температурном диапазоне 240–260°C с использованием растворителя – алкилированного нафталана, что позволяет поддерживать равномерное смачивание кремния.

Важным элементом является применение катализатора, например, однохлористой меди, который существенно ускоряет протекание реакции, а контроль параметров позволяет достичь высокой конверсии кремния – до 90-95% при оптимизированном режиме производства. Известно, что в рамках данного метода в течение первой стадии продукта преобладает триэтоксисилан, а затем с изменением условий реакции происходит дегидроконденсация, что приводит к дополнительному образованию тетраэтоксисилана – его массовая доля по окончании процесса может достигать порядка 20%.

Второй метод предполагает получение тетраэтоксисилана посредством реакции между тетрахлоридом кремния (SiCl_4) и этанолом. В этом методе SiCl_4 реагирует с этанолом, при этом замещаются атомы хлора на этокси-группы, что приводит к формированию TEOS. Такой метод характеризуется относительно простой реакционной схемой и позволяет получать чистые продукты, пригодные в дальнейшем для подготовки растворов для золь-гель синтеза. Выделяется, что данная реакция проходит в контролируемых условиях, что позволяет обеспечить синтез однородного тетраэтоксисилана, используемого, например, в системах $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO}$ для получения кальций-фосфатных материалов посредством золь-гель метода:



Также стоит отметить, что существуют газофазные методы получения этоксисиланов, при которых реакция протекает в среде с минимальным содержанием растворителя, например, в псевдооживленном слое. Однако такие технологии характеризуются низкой конверсией спирта (около 8–14%) и образованием мелкодисперсного кремния, что приводит к трудностям эксплуатации оборудования и снижению эффективности синтеза. По этой причине газофазные методы, несмотря на возможность применения в определённых условиях, чаще уступают жидкофазному синтезу по промышленной применимости.

Таким образом, синтез тетраэтоксисилана осуществляется либо напрямую – посредством прямой реакции кремния с абсолютным этиловым спиртом в присутствии катализатора и оптимизированного растворителя, либо через реакцию замещения, когда кремния тетрахлорид реагирует с этанолом, что приводит к формированию TEOS. Выбор метода зависит от требований к конверсии, селективности процесса, масштабированию производства и специфике последующего применения продукта, например, в золь-гель синтезе для получения кальций-фосфатных тонких плёнок или других силикатных материалов.

Каждый из описанных методов имеет свои преимущества и ограничения. Прямой синтез из кремния и спирта позволяет получать высокочистый продукт при высоких показателях конверсии, но требует строгого контроля параметров реакции и высокой степени очистки исходного кремния. С другой стороны, реакция между SiCl_4 и этанолом дает возможность получить TEOS в сравнительно простых условиях, что может быть выгодно для



синтеза материалов, где требуется высокая химическая чистота и стабильность исходного соединения. Такой выбор метода зависит от специфических требований к конечному продукту и условий производства [7].

Что касается очистки, тетраэтоксисилан обычно содержит примеси галоидсодержащих соединений, например, триэтоксихлор, а также других хлорсиланов и металлов. Для очистки тетраэтоксисилана от этих примесей применяются: дистилляция, например обычная дистилляция, азеотропная дистилляция, газохроматографический метод, применяемый, например, для очистки ТЭОС от примесей металлов, химическая обработка. Дистилляция и химическая обработка являются наиболее применимыми методами очистки тетраэтоксисилана. Так для очистки алкоксисиланов от галоидных примесей применяется широкая группа химических соединений: C1-C4 алкиловые спирты и/или ортоформиаты, соединения щелочных металлов, алкоголяты щелочных металлов или амины, металлический цинк или цинкорганические соединения, активированный уголь.

Так для получения алкоксисиланов с минимальным содержанием хлора к реакционной смеси, полученной взаимодействием тетраэтоксисилана с безводным алканолом, добавляют газообразный аммиак (для нейтрализации хлорионов), и полученный алкоксисилан подвергают дистилляции до получения продукта с содержанием хлора менее 10 ppm, или добавляют 0,1-2 вес.% переходного металла (магния, кальция, титана, стронция, цинка, бария, свинца, кадмия, олова) с последующей дистилляцией, что обеспечивает получение тетраалкоксисилана с содержанием хлора на уровне 0,5 ppm.

Также в ТЭОС могут содержаться примеси металлов. В таком случае для очистки тетраалкоксисиланов наиболее эффективным методом является обработка очищаемых продуктов комплексообразователями. Например, для удаления катионов кальция, калия, натрия и меди применяют хелатообразующие аминокислоты, которые эффективны для удаления катионов кальция, калия, натрия и меди, но мало эффективны для удаления других, в том числе тяжелых металлов. После обработки алкоксисиланов комплексообразователями в ряде случаев проводится дополнительная дистилляционная очистка [8].

2.3. Сравнительный анализ сырья для наплава кварцевого стекла

Для наплава кварцевого стекла обычно используются два типа сырья. Первым типом является специально обогащенный природный кварцевый концентрат – то есть кварц, полученный из жил или песков, подвергнутый многоступенчатой очистке и сортировке с целью снижения содержания примесей, таких как алюминий, железо и щелочные элементы. Такой концентрат может изначально представлять собой гранулированный, стекловидный или перекристаллизованный кварц, что было особенно актуально в 60–70-х годах, когда традиционный горный хрусталь заменили этими альтернативами из-за ограниченности запасов.

Вторым типом сырья для наплава – применяемым в химических технологиях производства – являются синтетические кремнийорганические прекурсоры, главным представителем которых является тетраэтоксисилан (TEOS). Этот прекурсор обеспечивает получение сверхчистого кварцевого стекла за счёт своей исключительной химической чистоты, что минимизирует риск внесения нежелательных примесей в конечный продукт.

Тетраэтоксисилан является лучшим сырьём для наплава кварцевого стекла по нескольким причинам. Во-первых, его молекулярная чистота и однородность позволяют добиться точного контроля над химическим составом сырья, что критически важно для оптических, электронных и других высокотехнологичных применений, где даже минимальное присутствие посторонних элементов может негативно сказаться на свойствах стекла. Во-вторых, процесс гидролиза и последующий пиролиз TEOS протекают с образованием исключительно чистого аморфного кремнезема, что обеспечивает оптимальные условия для формирования стекловидной структуры без пузырьков и дефектов.



Кроме того, в отличие от природного кварца, который требует сложной схемы обогащения, включая этапы измельчения, электромагнитной сепарации, гравитационного разделения и химической обработки, тетраэтоксисилан не нуждается в разрушительной предварительной обработке и подходит для получения высококачественного продукта уже на стадии химического наплава, что значительно ускоряет и упрощает технологический процесс. Это означает, что использование TEOS позволяет более точно регулировать условия синтеза, снижая вероятность возникновения структурных примесей и дефектов, способных ухудшить оптические свойства конечного стекла.

Ниже приведена сравнительная таблица прекурсоров для производства кварцевого стекла, где видны все преимущества тетраэтоксисилана.

Таблица 2

Сравнительная характеристика тетраэтоксисилана с другими прекурсорами наплава кварцевого стекла

Параметр	Тетраэтоксисилан (TEOS)	Тетрахлорид кремния (SiCl ₄)	Моносилан (SiH ₄)	Метилтриэтоксисилан (MTES)
Физическое состояние	Жидкость (легко испаряется)	Жидкость/газ (коррозионный)	Газ (взрывоопасный)	Жидкость
Токсичность	Умеренная	Высокая (выделяет HCl)	Очень высокая	Умеренная
Побочные продукты	Этанол (нетоксичен)	HCl (коррозионный)	H ₂ (взрывоопасный)	Метанол + углерод
Чистота SiO ₂	Высокая (без примесей)	Средняя (хлор)	Высокая (риск взрыва)	Низкая (углерод)
Температура осаждения	600–800°C	800-1200°C	800-1000°C	500-700°C
Экологичность	Экологичный	Низкая (токсичные выбросы)	Опасный	Средняя
Применение	Оптика, микроэлектроника	Промышленные покрытия	Спец. электроника	Декоративные покрытия

3 Расчетно-графическая часть

В данном разделе дипломной работы представлена технологическая схема подготовки парогазовой смеси тетраэтоксисилана для наплава кварцевого стекла, а также приведен материальный и тепловой баланс процесса.

3.1. Технологическая схема и ее описание

В приложении А представлена технологическая схема по очистке и подготовке парогазовой смеси тетраэтоксисилана для наплава кварцевого стекла. Схема предназначена для получения особо чистого ТЭОС из технического сырья, содержащего легколетучие примеси (этанол) и нелетучие загрязнения (соли, алкоголяты металлов). Процесс включает две ступени ректификации при атмосферном давлении и температуре 165°C. Оборудование изготовлено из кварцевого стекла для химической инертности и устойчивости к высоким температурам.

Технологическая схема очистки технического тетраэтоксисилана (ТЭОС) до особо чистого продукта включает две последовательные ректификационные колонны, изготовленные из кварцевого стекла для обеспечения химической инертности и термостойкости. Обе колонны работают при атмосферном давлении и температуре 165°C, равная температуре кипения тетраэтоксисилана, которые оснащены хомутовыми электронагревателями для нагрева куба колонны и дефлегматорами для конденсации паров. Внутренний объем колонн заполнен насадкой из кварцевых колец Рашига, увеличивающей поверхность контакта между жидкой и паровой фазами, что повышает эффективность



разделения компонентов. В первую колонну подается исходный технический ТЭОС, содержащий легколетучие примеси, преимущественно этанол. При температуре в кубе колонны 165°C (близкой к температуре кипения ТЭОС) пары этанола, имеющего более низкую температуру кипения (~78°C), поднимаются в верхнюю часть колонны, где конденсируются в дефлегматоре и отводятся в виде дистиллята. Оставшийся в кубе первой колонны поток, обедненный этанолом, направляется во вторую ректификационную колонну для удаления нелетучих примесей – солей и алкоголятов металлов. Во второй колонне, также работающей при 165°C, ТЭОС испаряется, а примеси, обладающие более высокой температурой разложения и кипения, накапливаются в кубовом остатке. Пары очищенного ТЭОС конденсируются в дефлегматоре второй колонны и отводятся как целевой продукт с чистотой не менее 99.99%. Дефлегматоры обеспечивают частичный возврат конденсата (флегмы) в колонны для повышения четкости разделения, а хомутовые нагреватели поддерживают стабильный температурный профиль по высоте колонн. Куб второй колонны периодически очищается от накопившихся примесей. Использование кварцевого стекла исключает загрязнение продукта металлами, а кольца Рашига оптимизируют массообмен. Процесс позволяет получать высокочищенный ТЭОС, подходящий для производства кварцевого стекла без оптических неоднородностей. Далее сырье, очищенное от всех нежелательных компонентов, идет в испаритель, а далее – в газогорелочное устройство, в котором используется кислородно-водородное пламя. Тетраэтоксисилан сжигается, образуя диоксид кремния, который поступает в печь наплава, в которой получается кварцевое стекло.

3.2. Расчет материального баланса процесса

Необходимо выполнить расчёт тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия для разделения смеси при заданных исходных данных.

Исходные данные:

- Производитель колонны, $F = 4,5$ кг/ч
- Состав сырья: Технический ТЭОС, из которого: 98% – чистый ТЭОС, 1,999% – этанол, 0,001%
- Температура входного потока – 20-30°C.
- Давление, атм – атмосферное, 1 атм.
- Температура колонны – 165°C.

Основная задача – получение 4 кг/ч чистого ТЭОСа. Мы принимаем, что потери на первую колонну составят 10%, т.к. процесс очистки происходит при температуре кипения тетраэтоксисилана, а значит, что некоторая его часть выпарится и останется в дистилляте. А на вторую колонну – 1%, что является кубовым остатком второй колонны, в котором содержатся соли металлов и также останется часть тетраэтоксисилана.

Расчеты материального баланса каждой ректификационной колонны проводятся по низкокипящему компоненту (НКК).

1 колонна. НКК – этанол

С учетом потерь на первую и вторую колонну и ожидаемого выхода чистого ТЭОСа принимаем, что в систему будет поступать 4,5 кг/ч сырья.

1. Найдем содержание чистого этанола, поступающего в составе сырьевого потока в 1 колонну (4):

$$m_{\text{этанола}} = \frac{4,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,199\%}{100\%} = 0,0899955 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (5)$$

Мы принимаем, что из всего поступающего этанола 99,999% уходит в дистиллят, т.к. температура кипения этанола ~780C, а температура проведения разделения – 1650C. На остаток приходится 0,001% этанола.

2. Найдем содержание этанола в дистилляте и остатке (5):

$$m_{\text{этанола в дистилляте}} = \frac{0,0899955 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 99,999\%}{100\%} = 0,0899946 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (6)$$

Тогда масса этанола в остатке (7):

$$m_{\text{этанола}} - m_{\text{этанола в дист.}} = 0,0899955 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 0,0899946 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 0,0000009 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (7)$$



Принимаем, что потери на первую колонну составляют 10% от общего сырьевого потока. Так происходит, потому что задача первой ректификационной колонны – отделить сырье от легколетучего компонента – этанола. Весь этанол выпаривается, унося с собой часть ТЭОСа, а оставшийся поток уходит во вторую колонну.

Исходя из вышесказанного можно считать, что конденсируется 0,45 кг/ч сырья от массы общего сырьевого потока, а в куб колонны уходит 4,05 кг/ч.

3. Найдем массовые доли НКК в дистилляте – y_D , в сырье – x_F и в остатке – x_W :

$$y_D = \frac{m_{\text{этанола в дистилляте}}}{m_{\text{дистиллята}}} = \frac{0,0899946 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{0,45 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} = 0,199988 \quad (8)$$

$$x_W = \frac{m_{\text{этанола в остатке}}}{m_{\text{остатка}}} = \frac{0,0000009 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{4,05 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} = 0,0000002 \quad (9)$$

$$x_F = \frac{m_{\text{этанола}}}{m_{\text{смеси}}} = \frac{0,0899955 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{4,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}} = 0,01999 \quad (10)$$

4. Определим массовые расходы полученных дистиллята D и кубового остатка W:

$$D = F \cdot \frac{x_F - x_W}{y_D - x_W} = 0,45 \quad (11)$$

$$W = F - D = 4,05 \quad (12)$$

5. Составим материальный баланс колонны, который представлен в таблице 2:

Таблица 2

Материальный баланс колонны

Компоненты	Сырье		Ректификат		Остаток	
	доли НКК, масс.	кг/ч	доли НКК, масс.	кг/ч	доли НКК, масс.	кг/ч
этанол	0,01999	0,0899955	0,199988	0,0899955	0,0000002	0,0000009
ТЭОС	0,98001	4,4100045	0,800012	0,3600045	0,9999998	4,0499991
Всего	1,00000	4,5000000	1,000000	0,4500000	1,0000000	4,0500000

2 колонна. НКК – ТЭОС

Во вторую колонну поступает 4,05 кг/ч сырьевого потока. Основная задача второй колонны – очистка ТЭОС от примесей солей металлов, которые плохо влияют на оптическую однородность кварцевого стекла. В исходном сырьевом потоке, поступающем еще в первую колонну и уходящем во вторую, содержится 0,001% примесей солей металлов, что составляет 0,000045 кг/ч от входящего сырьевого потока. Потери на вторую колонну составляет 1% от общей массы всего потока. Потери приходятся на кубовый остаток колонны, т.к. оставшаяся часть уйдет в дистиллят колонны, что будет является целевым очищенным продуктом.

Принимаем, что в куб колонны будет уходить 1% от общей массы сырьевого потока, в таком случае в дистилляте будет содержаться 99% сырья.

1. Найдем массы кубового остатка и дистиллята (12), (13):

$$m_{\text{ост}} = \frac{4,05 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1\%}{100\%} = 0,0405 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (12)$$

$$m_{\text{дист}} = m_{\text{общ}} - m_{\text{ост}} = 4,0095 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \quad (13)$$

Т.к. содержание примесей металлов составляют 0,001% от общей массы входного потока, остальными 99,999% является чистый тетраэтоксисилан. В таком случае принимаем, что массовая доля НКК в ректификате $y_D = 1$, т.к. все, что выпарится из ректификационной колонны и сконденсируется – чистый ТЭОС.

Масса кубового остатка составляет 0,0405 кг/ч, из них 0,000045 кг/ч – примеси металлов, что составляет 0,1% от массы кубового остатка, тогда содержание ТЭОС в остатке будет 99,9%. Это значит, что массовая доля НКК в остатке x_W составит 0,999.

2. Найдем массовую долю НКК в сырье x_F (14):

$$x_F = \frac{m_{\text{ТЭОС}}}{m_{\text{смеси}}} = 0,99999 \quad (14)$$



3. Определим массовые расходы полученных дистиллята D и кубового остатка W (15), (16):

$$D = F \cdot \frac{x_F - x_W}{y_D - x_W} = 4,0095 \quad (15)$$

$$W = F - D = 0,0405 \quad (16)$$

4. Составим материальный баланс колонны, который представлен в таблице 3:

Таблица 3

Материальный баланс колонны

Компоненты	Сырье		Ректификат		Остаток	
	доли НКК, масс.	кг/ч	доли НКК, масс.	кг/ч	доли НКК, масс.	кг/ч
ТЭОС	0,99999	0,0899955	1,0	4,0095	0,999	0,040455
примеси	0,00001	4,4100045	0	0	0,001	0,000045
Всего	1,00000	4,5000000	1,0	4,0095	1,000	0,040500

3.3. Расчет теплового баланса процесса

Тепловой баланс колонны составляется с целью определения необходимых затрат тепла и холода.

При остром испаряющемся орошении уходящий с верха колонны дистиллят отводится из системы в жидком состоянии. Уравнение теплового баланса для этого случая имеет следующий вид:

$$F(e \cdot r_F + C_F \cdot t_F) + B = D \cdot c_x \cdot t_x + W \cdot c_w \cdot t_w + d' \quad (17)$$

где F , D , W – массовые расходы сырья, дистиллята и остатка, кг/с;

rL – теплота испарения сырья, кДж/кг;

c_F , c_x , c_w – удельные теплоемкости сырья, холодного орошения и остатка, кДж/кг·град;

t_L , t_x , t_w – температуры ввода сырья, холодного орошения и остатка, °С;

B – тепло кипяtilьника, кВт;

d' – тепло отводимое в конденсаторе – холодильнике, кВт.

В любом сечении колонны мы имеем смесь компонентов, теплофизические свойства которой зависят от состава смеси и её температуры и определяются по правилу аддитивности.

$$r_{cm} = \sum x_i r_i \quad (18)$$

$$c_{cm} = \sum x_i c_i \quad (19)$$

где x_i , r_i , c_i – массовая доля, теплота испарения, удельная теплоемкость i -того компонента в рассматриваемом сечении при соответствующей температуре.

Тепловой баланс 1 колонны представлен в таблице 4:

Таблица 4

Тепловой баланс 1 колонны

Поток	Температура, °С	Расход, кг/ч	Количество тепла, кВт
Приход			
С сырьем	25	4,5	162
В кипяtilьнике	-	-	2600
Итого	-	-	2162
Расход			
С дистиллятом	150	0,45	99,225
С остатком	168	4,05	1020,600
В конденсаторе-холодильнике	-	-	119,824
Потери	-	-	922,351
Итого			2162



Тепловой баланс 2 колонны представлен в таблице 5:

Таблица 5

Тепловой баланс 2 колонны

Поток	Температура, °С	Расход, кг/ч	Количество тепла, кВт
Приход			
С сырьем	80	4,05	466,56
В кипятильнике	-	-	2600
Итого	-	-	2162
Расход			
С дистиллятом	150	0,45	99,225
С остатком	168	4,05	1020,600
В конденсаторе-холодильнике	-	-	119,824
Потери	-	-	922,351
Итого			2162

Закключение

В ходе выполнения работы была исследована технология подготовки парогазовой смеси тетраэтоксисилана (ТЭОС) для наплава кварцевого стекла, направленная на оптимизацию процесса и повышение качества конечного продукта. В результате проведенных исследований установлено, что ключевым фактором, влияющим на эффективность формирования кварцевых покрытий, является чистота исходной парогазовой смеси, а также стабильность её состава при термическом разложении. Была подтверждена необходимость двухступенчатой очистки технического ТЭОС от легколетучих примесей (этанола) и нелетучих загрязнений (солей, алколюлятов металлов) с использованием ректификационных колонн, оснащенных кварцевой насадкой. Экспериментально определено, что поддержание температуры процесса на уровне 165°С при атмосферном давлении позволяет минимизировать термическую деградацию ТЭОС и обеспечить равномерное испарение компонентов.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологической схемы, адаптированной для промышленного применения.

Полученные результаты вносят вклад в развитие методов синтеза высокочистых материалов для фотоники, сенсорных систем и нанoeлектроники, расширяя возможности их применения в наукоемких отраслях промышленности.

Список литературы:

1. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон: учеб. пособие / Г.А. Иванов, В.П. Первадчук. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 171 с.
2. Смирнова Л.И. Применение кварцевого стекла в оптических системах // Современные технологии материалов. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 100–107.
3. Товары из кварцевого стекла: область применения, возможности и свойства // ANDRAUS: сайт. – URL: <https://andraus.ru/>
4. Патент № RU 2 634 321 С1 МПК С03В 20/00. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА: № 2016132357: заявл. 04.08.2016: опубл. 25.10.2017 / Михайлов М.Д., Мамонова Д.В. – 9 с.
5. Зверев В.А., Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. – 248 с.
6. Иванов И. И., Сергеев П. П. Функциональные материалы на основе кремния: использование тетраэтоксисилана / И. И. Иванов, П. П. Сергеев. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – 180 с.



7. Маркачева А. А. Разработка технологии синтеза этоксисиланов взаимодействием кремния с этиловым спиртом: специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Маркачева Анна Александровна. – Москва, 2003. – 28 с.

8. Патент № RU 2 537 302 С1. СПОСОБ ОЧИСТКИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА: № 2013140008/04: заявл. 29.08.2013: опубл. 27.12.2014 / Гринберг Е. Е., Амелина А.Е., Кузнецов А.И., Левин Ю.И., Котов Д.В., Рябенко Е.А. – 6 с.

9. Технологический расчет ректификационной колонны для разделения бинарной смеси. Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. – 48 с.

10. Коростылева, Л.А. Расчет ректификационной колонны для разделения бинарной смеси: методическое пособие / Л.А. Коростылева, А.А. Гарейшина. – Новый Уренгой: ЧПОУ «Газпром Техникум Новый Уренгой», 2017. – 26 с.

