

**Румянцева М.О.**

Український державний університет науки і технологій

**Мисов О.П.**

Український державний університет науки і технологій

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ КРЕМНЕЗЕМУ СІРЧАНОКИСЛОТНИМ СПОСОБОМ (ЧАСТИНА I)

У роботі розглянуто методичні підходи до комп'ютерного моделювання процесу осадження аморфного діоксиду кремнію сірчанокислотним способом. Проведено аналіз публікацій та обґрунтовано вибір програмного комплексу **ChemCAD** для дослідження теплових і кінетичних параметрів реакції. Представлено термодинамічні розрахунки ентальпій стадій утворення  $H_4SiO_4$  і  $SiO_2$ , визначено лімітуючі фактори процесу та параметри моделі реактора. Виконано оцінку теплового режиму та розраховано вимоги до системи охолодження і регулювання температури. Отримані результати дозволяють сформулювати методичну основу для подальших досліджень, спрямованих на оптимізацію промислового синтезу кремнезему.

Розглянуто вплив різних режимів подачі реагентів на стабільність температурного поля в реакторі, що безпосередньо впливає на морфологію частинок та питому поверхню кінцевого продукту. Проаналізовано переваги та недоліки ступінчастого, безперервного і синхронного способів подавання кислоти, а також їх вплив на локальні параметри середовища. Звернуто увагу на роль теплового балансу і гідродинамічних ефектів, що дозволяє передбачати ризики локальних перегрівів і неконтрольованого росту частинок, а також оптимізувати апаратне оформлення реактора.

Застосування комп'ютерного моделювання дає змогу проводити систематичну оцінку процесу без великої кількості експериментів, знижуючи витрати часу та матеріалів. Додатково наведено практичні рекомендації щодо вибору режимів подачі, типу охолоджувальної системи та параметрів керування, що забезпечують підвищення стабільності процесу, зниження енергетичних витрат і поліпшення відтворюваності отриманих результатів.

**Ключові слова:** кремнезем, сірчанокислотний метод, комп'ютерне моделювання, **ChemCAD**, термодинаміка, тепловий режим.

**Постановка проблеми.** Сучасне хімічне виробництво висуває високі вимоги до контролю параметрів технологічних процесів, особливо в умовах екзотермічних реакцій, де нестійкість температурного режиму може істотно вплинути на властивості кінцевого продукту. У зв'язку з цим особливої значущості набуває використання методів комп'ютерного моделювання, що дають змогу на стадії проектування й оптимізації процесів передбачати поведінку системи та вибирати оптимальні режими. Одним з ефективних інструментів для розв'язання подібних завдань є програмний комплекс **ChemCAD**, широко застосовуваний у хіміко-технологічних розрахунках та інженерному аналізі.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Процес отримання аморфного кремнезему сір-

чанокислотним способом на основі гідролізу розчину рідкого скла (натрієвого силікату) сірчаною кислотою добре відомий, проте залишається низка невирішених питань, пов'язаних з керуванням тепловим режимом і гідродинамікою в зоні осадження [1–7]. Згідно з літературою, ключовим параметром, що визначає морфологію, ступінь агрегації та питому поверхню обложеного  $SiO_2$ , є температура в зоні облягання: її підвищення зазвичай призводить до укрупнення частинок і зниження сорбційних властивостей матеріалу [1–3, 6].

Екзотермічність реакції нейтралізації робить процес чутливим до способу введення кислоти і до режиму відведення тепла. У працях, присвячених багатоступеневим схемам подачі, описано поетапне дозування кислоти для роздільного

контролю нуклеації та подальшого зростання агрегатів [4, 5]. Перевага ступеневої подачі – тонший контроль розмірів первинних зародків і зниження неконтрольованої агрегації; це дає змогу отримувати вужчий розподіл за розміром і вищу питому поверхню за інших рівних умов [4].

Водночас ступінчаста схема має очевидні недоліки: складність управління великим числом параметрів (час і обсяг кожної стадії, концентрація, швидкість дозування), що ускладнює відтворюваність і особливо масштабування на промислових установках; підвищена чутливість до флуктуацій температури та перемішування призводить до варіативності властивостей між партіями; крім того, багаторазове подавання нерідко подовжує час процесу та потребує складнішої апаратури/автоматизації [4; 5].

Безперервний (одноетапний) режим – за якого кислоту вводять безперервно або в одній великій дозі – простий у реалізації та зручний для безперервного промислового виробництва, забезпечує високу продуктивність і легку інтеграцію в поточкові лінії [6]. Однак різке зниження рН у точці змішування може спровокувати інтенсивну неконтрольовану нуклеацію і швидке зростання частинок з отриманням широкого розподілу за розмірами і зниженням питомої поверхні. У безперервному режимі складніше відокремити стадію нуклеації від стадії росту частинок, а також точково регулювати локальний рН і поле зсувних швидкостей, що позначається на пористості та дисперсності продукту [5; 6]. Крім цього, безперервний режим чутливий до флуктуацій вихідного складу (концентрація силікату, температура), що вимагає надійної стабілізації витратних потоків.

Синхронне (simultaneous) подавання – одночасне узгоджене подавання кислоти та розчину натрієвого силікату до зони змішання – дає змогу точніше задавати локальний рН та інтенсивність місцевого змішання саме в момент нуклеації, що теоретично дає додаткові можливості щодо управління морфологією частинок [7]. На практиці синхронна подача вимагає високоточного насосного і змішувального обладнання (точне співвідношення потоків), а також адаптованих інжекційних пристроїв, щоб уникнути локальних «гарячих» або «концентраційних» піків, які призводять до неоднорідної структури частинок або утворення великих агрегатів. Ці вимоги підвищують капітальні витрати і складність експлуатації [6, 7].

Зіставлення розглянутих схем показує, що вибір режиму подачі істотно впливає на морфологію, питому поверхню, розподіл за розмірами

і реологічні властивості суспензії осаду. На практиці застосовуються гібридні підходи (наприклад, стартовий щабель для нуклеації з подальшим безперервним подаванням для контролю росту), але загальноприйнятої універсальної схеми немає: потрібні систематичні дослідження.

Таким чином, кожна з трьох схем (ступінчаста, безперервна, синхронна) має переваги та недоліки; для раціональної оптимізації процесу отримання обложеного  $\text{SiO}_2$  необхідні додаткові експериментальні та теоретичні дослідження, які включають кількісні порівняння за ідентичних рецептур, детальний контроль локального рН та температури, вивчення масштабованості та впливу гідродинаміки на структуру та властивості кінцевого продукту.

Зважаючи на виявлені недоліки експериментальних схем (ступінчаста, безперервна та синхронна подача) доцільним напрямом розвитку досліджень є використання імітаційного моделювання. Сучасні програмні комплекси, зокрема, ChemCAD, дають змогу будувати адекватні моделі процесів нейтралізації, враховувати теплові та гідродинамічні ефекти, дослідити вплив локального рН, температури та витрати реагентів без проведення великої кількості дорогих і трудомістких експериментів.

Використання імітаційного моделювання відкриває можливості для:

- аналізу теплового режиму під час осадження  $\text{SiO}_2$ ;
- вивчення впливу варіантів подачі реагентів (ступінчастої, безперервної, синхронної) на локальні параметри середовища;
- перевірки сценаріїв масштабування лабораторних режимів у промислових умовах;
- оптимізація апаратурного оформлення та вибір насосно-змішувального обладнання.

Такий підхід широко використовується як у світовій практиці, так і в науково-технічних дослідженнях [8–10].

**Постановка завдання.** Метою цієї роботи є дослідження впливу способу подачі сірчаної кислоти на температурний режим процесу синтезу аморфного кремнезему з використанням імітаційного моделювання. Основну увагу приділено аналізу можливості стабілізації температури в оптимальному діапазоні (близько  $82\text{ }^\circ\text{C}$ ), за якого забезпечуються найкращі дисперсні характеристики продукту. Для досягнення поставленої мети вирішуються такі завдання:

- Розробка моделей технологічної схеми процесу синтезу в середовищі ChemCAD за різних режимів подачі кислоти;

– Розрахунок і порівняння температурних профілів реактора за ступінчастого, безперервного й одночасного подавання кислоти та рідкого скла (силікат натрію);

– Формулювання рекомендацій щодо управління тепловими ефектами реакції з метою поліпшення якості продукту.

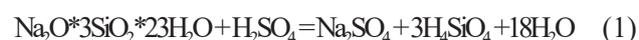
**Виклад основного матеріалу.** Об'єктом цього дослідження є процес отримання аморфного діоксиду кремнію (кремнезему) сірчано-кислотним методом. Цей спосіб заснований на кислотному гідролізі розчину рідкого скла, що супроводжується екзотермічним ефектом.

У розрахунках використовувалися дані рідкого скла з модулем 3 і густиною 1,45 г/см.куб. Кількість сухої речовини становила 37%. Розрахункова хімічна формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ .

Сірчана кислота для спрощення розрахунків бралася концентрована, зі 100% вмістом основної речовини.

Процес сірчано-кислотного осадження кремнезему із силікату натрію складається з двох етапів:

1 етап взаємодія силікату натрію і концентрованої сірчаної кислоти з утворенням мономера  $\text{H}_4\text{SiO}_4$



2 етап утворення  $\text{SiO}_2$



Обидві реакції екзотермічні. Термодинамічні розрахунки ентальпій реакцій (1) і (2) за температури 82 °С складають -162.91 kJ/mol та -15.07 kJ/mol відповідно.

Лімітуючою реакцією є реакція (2). Енергія активації 44900 Дж/моль, передекспоненціальний множник 155000 1/хв [2].

Під час термодинамічних розрахунків для процесів, таких як сірчано-кислотне осадження силікату натрію, необхідно правильно визначити, яку форму кремнію в розчині (тобто форму мономера) потрібно враховувати. Це важливо, оскільки силікатні розчини містять різні ступені полімеризації кремнієвих видів, і залежно від рН і концентрації переважає та чи інша форма. Нами була прийнята **Ortho-silicic acid** –  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (ортокремнієва кислота), як найстабільніша та основна форма мономера в розбавлених розчинах кремнієвої кислоти за нейтральних і слабкокислих рН.

Підтримання температури в межах оптимального діапазону (близько 82 °С) критично важливе для забезпечення необхідних дисперсних характеристик кінцевого продукту, таких як середній розмір частинок і питома поверхня. Перевищення

допустимої температури призводить до коагуляції частинок і зниження якості кремнезему, що обмежує можливості його подальшого застосування, зокрема в сорбційних і каталітичних системах. Зменшення температури знижує швидкість утворення зародкових частинок  $\text{SiO}_2$  і призводить до погіршення монодисперсності продукту.

Імітаційне моделювання проводилося в програмному середовищі ChemCAD, версія 7.1.6., модель реактора Vessel Reactor. З внутрішньої бібліотеки вибирався вертикальний, циліндричний реактор періодичної дії типу Pfaudler, об'ємом 1 м. куб з еліптичним днищем і з можливістю відведення тепла через стандартну сорочку. Для інтенсифікації перемішування, що забезпечує рівномірний розподіл реагентів і запобігання локальним перегріванням, передбачалася якірня мішалка діаметром 0.3 м з частотою обертання 10 об/сек. Час процесу становив 200 хв із кроком 1 хв.

Як основу модельованого процесу використано типову схему синтезу кремнезему, що включає стадії підготовки вихідного розчину силікатів, подачі сірчаної кислоти й осадження твердої фази.

Моделювання теплових ефектів проводилося з використанням вбудованих термодинамічних пакетів (NRTL і UNIQUAC), що забезпечують точний розрахунок теплових балансів.

У всіх модельованих варіантах подачі реагентів застосовували систему автоматичного регулювання температури зі зворотним зв'язком, що ґрунтується на показаннях термодатчиків;

З огляду на істотно інерційний характер об'єкта регулювання, нами було застосовано П-регулятор.

Застосування П-регулятора і велика витрата охолоджувальної води під час моделювання може зменшити вплив екзотермічного ефекту реакцій, приховати різницю в температурній стабільності різних способів подачі кислоти, і тим самим унеможливити їх коректне порівняння. Тому нами було зроблено оцінку максимальної потужності охолоджувальної води, що підводиться, і розраховано відповідний коефіцієнт витрати регулювального клапана Cv. У розрахунках приймали, що відхилення температури має бути не більше, ніж 8 °С, протягом 100 хв.

Для оцінки можна використовувати формулу:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (3)$$

де:

Q – потужність теплообміну, Вт

m – масова витрата води, кг/с

c – питома теплоємність води ~4180, Дж/кг·К

$\Delta T$  – різниця температур води на вході та виході реактора, 8, °С

Потужність теплообміну при вирівнюванні температури можна знайти з виразу:

$$Q = G / t * 60 \quad (4)$$

де:

t – умовний час вирівнювання температури, 100 хв;  
G – кількість енергії, яку необхідно погасити (сума ентальпій реакцій (1) та (2)), 69917.3, кДж.

З формули (3) знаходимо масову витрату охолоджувальної води  $m = Q / (c * \Delta T) = 20.9$  кг/мин

m – масова витрата води для компенсації відхилення температури від номінальної, кг/хв;  
З виразу [11] знаходимо

$$C_v = 1.156 * m / \sqrt{\Delta P} \quad (5)$$

де:

$\Delta P = 1,5$  атм, перепад тиску на регульовальному клапані.

У підсумку отримуємо  $C_v = 1,32$

Як цільові параметри оцінювання використували:

- температурний профіль у часі;
- пік температури в реакційній зоні;
- максимальне відхилення температури реактора від оптимального значення (82 °С);

– ефективність відведення тепла за різних варіантів подачі реагентів.

#### Висновки

– Процес сірчаноокислотного осадження кремнезему є екзотермічним, що накладає суворі вимоги на підтримання температурного режиму. Проведені термодинамічні розрахунки показали, що основна енергія виділяється на стадії утворення мономера  $H_4SiO_4$ , тоді як стадія його конденсації є лімітуючою за швидкістю.

– Оптимальна температура синтезу (~82 °С) забезпечує отримання кремнезему з найкращими дисперсними характеристиками; відхилення від цього діапазону призводять до укрупнення частинок або уповільнення процесу нуклеації.

– Розроблена в ChemCAD модель реактора дає змогу враховувати теплообмін і динаміку реакції, що робить її придатною для прогнозування поведінки системи.

– Розрахунки потрібної витрати охолоджувальної води (20,9 кг/хв) і параметрів регульовального клапана ( $C_v = 1,32$ ) дають практичні орієнтири для проектування систем термостабілізації.

– Отримані результати формують методичну базу для подальших досліджень впливу різних схем подачі реагентів.

#### Список літератури:

1. Wilhelm S., Kind M. Influence of pH, Temperature and Sample Size on Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica. *Polymers*. 2015. Vol. 7, № 12. P. 2504–2521. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym7121528>
2. Мельников Б.І., Савченко М.О., Набивач В.М. Дослідження кінетики поліконденсації кремнієвих кислот у процесі сірчаноокислотного методу осадження високодисперсного діоксиду кремнію. *Питання хімії та хімічної технології*. 2008. №3. С. 125–129. URL: <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2008/4/Melnikov.pdf>
3. Bogoevski S. Thermal Changes of Amorphous  $SiO_2$  as a Consequence of a Precipitation Temperature. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2000. Vol. 44, № 2. P. 133–140. URL: <https://pp.bme.hu/ch/article/view/342/180>
4. Schlomach J., Kind M. Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 277, № 2. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.051>
5. Mujkanović A., Petrovski P., Rizvanović M., Busatlić I. Precipitation of silica from diluted sodium silicate solutions. *Journal of Environmental Protection and Ecology*. 2011. Vol. 12, № 3. P. 1017–1022. URL: [https://www.researchgate.net/publication/290544636\\_Precipitation\\_of\\_silica\\_from\\_diluted\\_sodium\\_silicate\\_solutions](https://www.researchgate.net/publication/290544636_Precipitation_of_silica_from_diluted_sodium_silicate_solutions)
6. Process for preparing precipitated silica: Пат. US 4,857,289 США : МПК C01B 33/093, C01B 33/18. № 191,751; заявл. 05.05.1988; опубл. 15.08.1989. 8 с. URL: <https://patents.google.com/patent/US4857289A/en> (дата звернення: 06.11.2025).
7. Precipitated silica and process for its manufacture: Пат. EP 3857298 B1 Європа : МПК C01B 33/18, C01B 33/193. № 20734019.1; заявл. 23.06.2020; опубл. 19.07.2023, Бюл. № 2023/29. 4 с. URL: <https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20230719/patents/EP3990389NWB1/document.pdf> (дата звернення: 28.08.2025).
8. Левчук І., Мисов О., Фесенко К., Шейкус А. Моделювання хіміко-технологічних процесів у SCADA за допомогою технології Open Platform Communications. *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*. 2020. № 2(94). С. 59–65. (Наукометрична база Scopus). URL: <http://nti.khai.edu/csp/nauchportal/Arhiv/REKS/2020/REKS220/Levchuk.pdf>
9. Батура Д. О., Мисов О. П. Система автоматизованого управління відділенням вилуговування міді з мідного брухту. *ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»*: VI Міжнар. наук-техн. конф. «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (Дніпро, 4–6 листопада 2020 р). Дніпро, 2020. С.178. DOI: 10.32434/CMOCS-2020. URL: [https://it.nmu.org.ua/ua/scientific\\_activity/files/kmoss2020.pdf](https://it.nmu.org.ua/ua/scientific_activity/files/kmoss2020.pdf)

10. Рахмедова Т. Б., Безносик Ю. О. Системний аналіз, комп'ютерне моделювання та автоматизація процесу синтезу етилбензолу / *Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології*: матеріали VIII Між-нар. наук.-практ. конф. молодих учених, аспірантів і студентів АКІТ–2021. (Київ, 21–22 квітня 2021 р.), Київ, 2021. URL: <https://tpza.kpi.ua/conferences/proceedings/AKIT-2021.pdf>

11. Baker Hughes. Masoneilan™ Control Valve Sizing Handbook: Technical Specifications. Rev. C – 02/2022. Baker Hughes, 2022. URL: <https://dam.bakerhughes.com/m/47616eb160214a1d/original/MN-Valve-Sizing-Handbook-GEA19540A-English-pdf.pdf> (дата звернення: 06.11.2025).

### **Rumiantseva M.O., Mysov O.P. COMPUTER MODELING OF THE SILICA PRECIPITATION PROCESS BY THE SULFURIC ACID METHOD (PART I)**

*The paper discusses methodological approaches to computer modeling of the precipitation process of amorphous silicon dioxide by the sulfuric acid method. An analysis of publications was carried out, and the ChemCAD software package was justified as a suitable tool for studying the thermal and kinetic parameters of the reaction. Thermodynamic calculations of the enthalpies of the formation stages of  $H_4SiO_4$  and  $SiO_2$  are presented, the limiting factors of the process and the reactor model parameters are determined. An assessment of the thermal regime was performed, and the requirements for the cooling and temperature control systems were calculated. The obtained results form a methodological basis for further studies aimed at optimizing the industrial synthesis of silica.*

*The influence of different reagent feed modes on the stability of the temperature field in the reactor was examined, as this directly affects the particle morphology and specific surface area of the final product. The advantages and disadvantages of stepwise, continuous, and synchronous acid feed methods were analyzed, along with their impact on local process parameters. Attention was given to the role of heat balance and hydrodynamic effects, which makes it possible to predict the risks of local overheating and uncontrolled particle growth, as well as to optimize the reactor's design.*

*The use of computer modeling enables systematic evaluation of the process without a large number of experiments, thereby reducing time and material costs. Additionally, practical recommendations are provided regarding the choice of feed modes, cooling system types, and control parameters that ensure increased process stability, reduced energy consumption, and improved reproducibility of the obtained results.*

**Key words:** silica, sulfuric acid method, computer modeling, ChemCAD, thermodynamics, thermal regime.

Дата надходження статті: 12.11.2025

Дата прийняття статті: 05.12.2025

Опубліковано: 30.12.2025