



НАНОДИСПЕРСНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В.Потапов, д.т.н., Н.Трутнев, А.Сердан, В.Горбач, К.Шалеев / vadim_p@inbox.ru

Поиск новых источников кремнезема вызван ростом потребления аморфного диоксида кремния современной промышленностью, в том числе отраслями, связанными с производством наноструктурных материалов. Целесообразность выделения кремнезема из гидротермальных растворов обусловлена возможностью комплексного использования подобных ресурсов. Эти растворы представляют собой нетрадиционный источник минерального сырья, в том числе аморфных кремнеземов, которые образуются из молекул ортокремниевой кислоты (ОКК) в результате химического взаимодействия с алюмосиликатными минералами пород гидротермальных месторождений.

При подъеме по продуктивным скважинам на поверхность и снижении температуры гидротермальный раствор становится пересыщенным. В нем проходят поликонденсация и нуклеация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц кремнезема диаметром 5-100 нм. Кроме кремнезема в растворе присутствуют и другие компоненты (табл.1).

Диоксид кремния находится в растворе в твердом (частицы) и растворенном (ОКК) состояниях, причем концентрация ОКК зависит от температуры. Перспективно выделение полезных компонентов из гидротермальных растворов их баромембранным концентрированием. В результате получают стабильные водные золи кремнезема.

Процесс получения нанодисперсного диоксида кремния включает ультрафильтрационное мембранное концентрирование гидротермального раствора и криохимическую вакуумную сублимацию. Основные продукты процесса – золь и нанопорошок SiO_2 с удельной поверхностью до $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 3-10 нм.

Глубокая очистка раствора от коллоидного кремнезема позволяет повысить эффективность использования энергетического потенциала теплоносителя за счет снижения температуры обратной закачки раствора. Одновременно создаются условия для получения аморфного нанодисперсного кремнезема [1].

Изучена возможность использования для концентрирования гидротермальных растворов основных мембранных процессов: микро-, ультра-, нанофильтрации, обратного осмоса. При получении концентрированных золь кремнезема показано преимущество ультрафильтрации [2]. По этой причине для накопления золя в большинстве случаев применялся этот процесс либо его комбинация с микрофильтрацией. Диапазон pH исходного гидротермального раствора – 4,5-9,4, концентрация кремнезема – $C_t = 400-800 \text{ мг/кг}$, температура $-20-90^\circ\text{C}$.

В эксперименте использованы ультрафильтрационные мембраны капиллярного типа (рис.1). Исходный раствор подавался в длинные капиллярные трубки, стенки которых представляли

Таблица 1. Концентрация основных компонентов гидротермального раствора

Компонент	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Fe}^{2+,3+}$	Al^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_3BO_3	SiO_2 общ
Концентрация, мг/л	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780



Таблица 2. Параметры УФМ-фильтров

Характеристика	Малый типоразмер	Средний типоразмер	Крупный типоразмер	
			Однопатронный модуль	Двухпатронный модуль
Внешний диаметр волокна, мкм	0,6	1,6	2,0	1,6
Внутренний диаметр волокна, мкм	0,4	1,0	1,2	1,0
Материал капиллярных волокон	полиэфирсульфон	полиакрилонитрил	полиэфирсульфон	полиакрилонитрил
Количество полых волокон, шт.	1150	1500	2520	3000
Площадь мембранного слоя одного волокна, м ²	0,00027	0,00166	0,0056	0,00333
Суммарная площадь мембранного слоя, м ²	0,31	2,5	15,0	10,0
Размер модуля, мм	315×65	550×100	1500×220	1260×90

собой мембранный слой. При движении внутри трубки часть раствора фильтровалась наружу в радиальном направлении и накапливалась в корпусе фильтр-патрона в пространстве между трубками в виде фильтрата. Часть его, прошедшая по всей трубке (концентрат), поступала в коллектор и выводилась из патрона в осевом направлении. Фильтрат убирался из корпуса фильтр-патрона в боковом направлении.

В работе применялись мембраны из полиэфирсульфона либо полиакрилонитрила. Диаметры пор мембранного слоя составляли 20–100 нм. Характеристики использованных ультрафильтрационных мембран и фильтр-патронов приведены в табл.2. Концентрирование проводилось в три этапа: на первом достигалось содержание SiO₂ 3–10 г/дм³, на втором – 10–30 г/дм³, на третьем – 100–940 г/дм³ (10–62,5 масс.%). Плотность зелей находилась в пределах 1002–1500 г/дм³, динамическая вязкость – 1–150 мПа·с, радиусы частиц кремнезема – 5–135 нм, дзета-потенциал частиц – (-32,4÷-42,5) мВ. На первом этапе применялись фильтры крупного типоразмера, на втором – среднего, на третьем – малого.

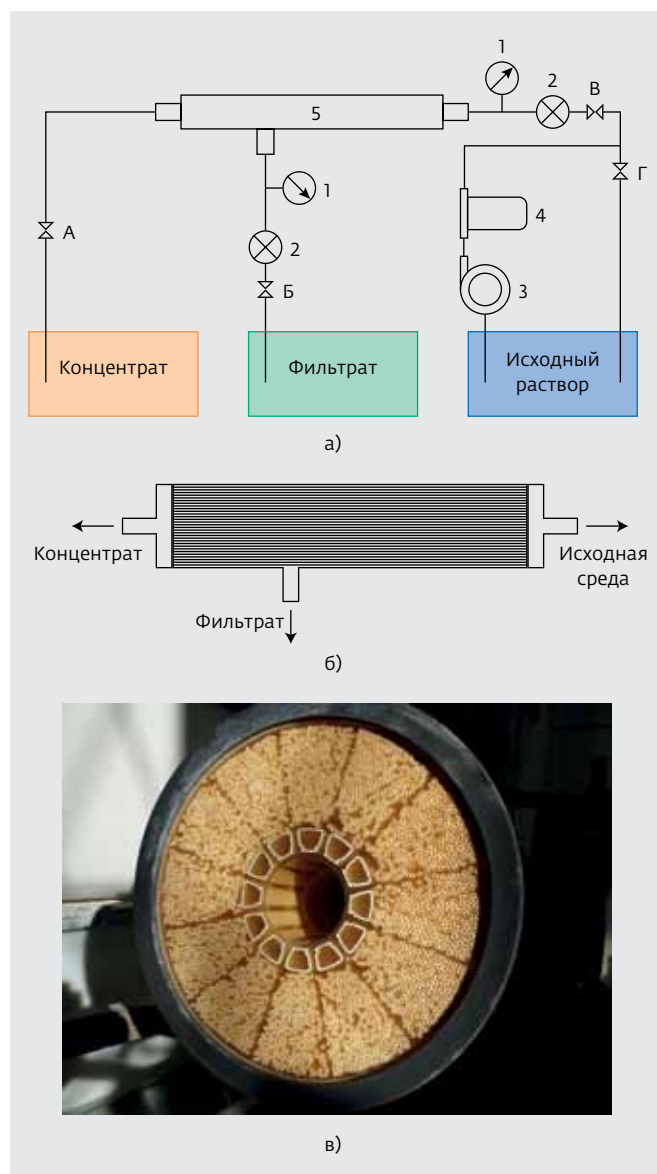


Рис.1. Схема установки с ультрафильтрационным мембранным (УФМ) модулем (а): 1 – манометр; 2 – расходомер; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – ультрафильтрационный фильтр-патрон; вентили: А – концентрата, Б – фильтрата, В – на входе в фильтр, Г – рециркуляции потока; б – конструкция УФМ; в – внешний вид УФМ-патрона

Установлено, что ультрафильтрационные мембраны без предварительного добавления коагулянтов имеют селективность по коллоидному кремнезему около 1,0 и низкую селективность по молекулам кремниевой кислоты и ряду ионов. По этой причине с помощью ультрафильтрации можно получить раствор с высоким содержанием SiO₂ и низкой концентрацией примесных ионов.

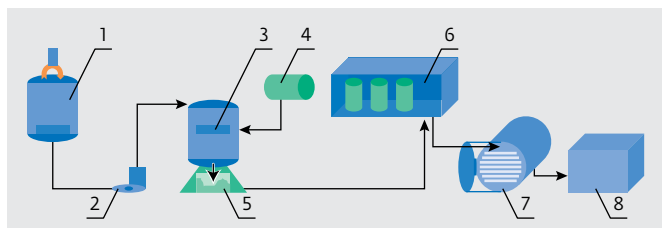


Рис.2. Схема криохимического метода получения нанодисперсного кремнезема: 1 – аппарат для подготовки водного золя; 2 – насос-дозатор; 3 – криогранулятор; 4 – танкер с жидким азотом; 5 – емкость для хранения криогранул; 6 – промышленный холодильник; 7 – сублимационный сушильный аппарат; 8 – шкаф для хранения готового продукта

Как следствие, при получении стабильных концентрированных водных золь кремнезема с низким содержанием примесей ультрафильтрация имеет преимущества перед другими мембранными процессами.

Концентрированные водные золи кремнезема использовались для получения малоагрегированных нанодисперсных порошков. Следует отметить, что для выделения твердой фазы из золь применимы коагуляция (флокуляция), зольгель процесс, криохимический метод [3, 4], основанный на сочетании низко- и высокотемпературного воздействия на материалы и предоставляющий широкие возможности для получения нанодисперсных частиц [5].

Криохимический метод (рис.2) включает следующие основные стадии:

- подготовку концентрированного водного золя кремнезема;
- диспергирование золя и криокристаллизацию капель дисперсной среды;
- сублимационное удаление растворителя, полученного на предыдущей стадии из криогранулята;
- утилизацию (десублимацию) растворителя.

Для создания развитых межфазных поверхностей, обеспечивающих высокую интенсивность

тепло- и массообменных процессов, сопровождающих криокристаллизацию и сублимацию, применялось диспергирование растворов на капли. Главная цель криокристаллизации заключалась в сохранении присущих диспергируемому золю высоких химической и гранулометрической однородностей. Возможность сохранения химической однородности диктуется различными условиями, в том числе размером и температурой замораживаемых капель раствора, физико-химической природой и температурой хладагента. Гранулометрическая однородность продукта характеризуется размерами самих криогранул и кристаллитов, образующихся на стадии старения исходного раствора.

Особенность криогранулирования состоит в том, что кристаллизация водного золя проводится при температурах, значительно более низких, чем замерзание воды. Это необходимо для увеличения скорости замораживания, что позволяет фиксировать равномерное распределение находящихся в золе наночастиц кремнезема. При сублимационном удалении воды остается малоагрегированный порошок кремнезема, в идеале соответствующий его состоянию в водном золе. Сублимация льда проводится при давлении более низком, чем для тройной точки воды (давление – 610 Па,

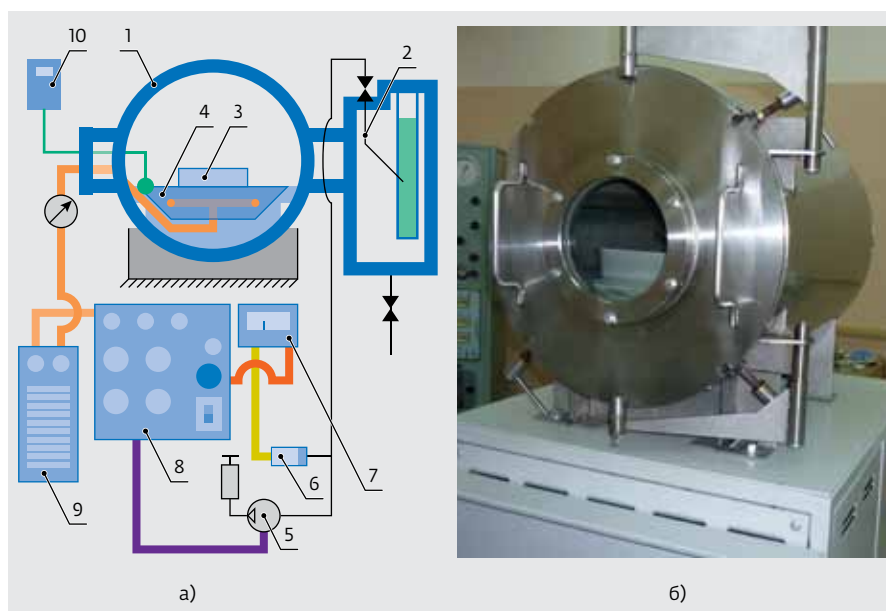


Рис.3. Сублимационная установка: а – общая схема: 1 – сублимационная камера; 2 – десублиматор; 3 – лоток с продуктом; 4 – греющая плита; 5 – вакуумный насос; 6 – преобразователь манометрический термодатчик ПМТ-2; 7 – вакуумметр ВТ-2; 8 – пульт управления; 9 – регулятор универсальный напряжения (РУН); 10 – электронный термометр; б – внешний вид сублимационного блока



Таблица 3. Характеристики порошка кремнезема, полученного криохимической сушкой

Образец	Условия старения перед баромембранной концентрировкой		Средний радиус частиц кремнезема в золе перед криохимической сушкой, нм	Дзета-потенциал частиц, мВ	Плотность порошка, г/см ³	Тип изотермы адсорбции-десорбции	Площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), м ² /г	Средний диаметр пор (d_p), нм	Суммарный объем пор (V_p), см ³ /г
	Температура, °С	pH							
УФ17	72	9,2	29,5	-39,5	0,035	II	166,53	6,22	0,259
УФ18	70–50	9,2	29,55	-43,8	0,010	II	115,04	7,11	0,204
УФ19	70–30	9,2	55,5	-56,0	0,010	II	118,30	7,78	0,230
УФ20	30	4,5–5,0	135,0	-45,2	0,016	IV	360,43	3,34	0,301

температура – 0,0076°С). Благодаря исключению появления капельной влаги удается свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц кремнезема.

Следует отметить, что удельная теплота сублимации вещества $q_{\text{суб}}$ примерно равна сумме удельной теплоты его плавления $q_{\text{пл}}$ и испарения $q_{\text{исп}}$.

Для воды $q_{\text{суб}}$ достигает 3 МДж/кг, а $q_{\text{пл}}$ – всего 0,34 МДж/кг. На стадии сублимации теплота для испарения льда подводилась к продукту с помощью кондуктивного теплопереноса.

Сублимационная сушка криогранул золя кремнезема проводилась на установке (рис.3), основными частями которой являются автономная сублимационная камера (сублиматор) с теплоподводящим устройством, десублиматор и вакуум-насосная система. Основной процесс перехода льда из кристаллического состояния в газообразное минуя жидкую фазу происходил в сублимационной камере, снабженной системой подвода тепла к продукту, приборами контроля и регулировки. Теплоподводящее устройство на основе пластинчатого теплообменника служило для

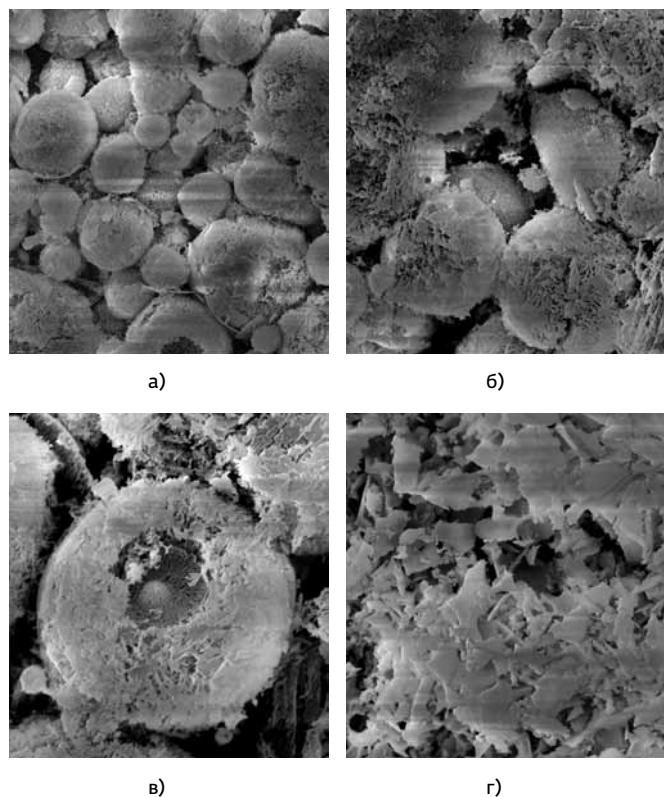


Рис.4. Гранулы порошка, полученные вакуум-сублимационной сушкой золя кремнезема (электронная микроскопия). Увеличение: а – 247; б – 500; в – 1000; г – 2000

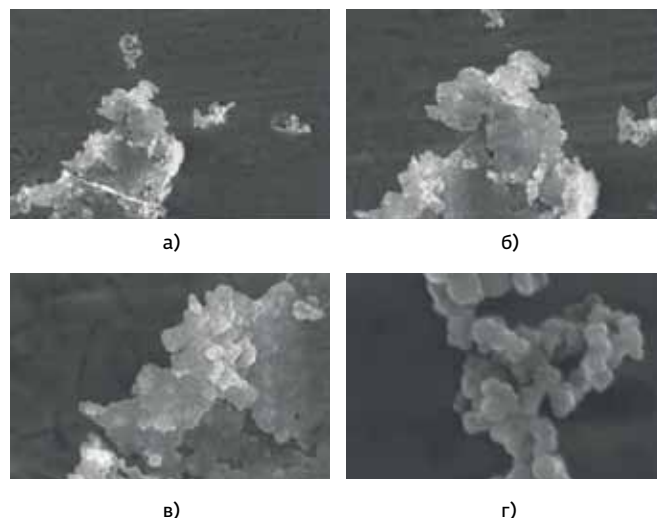


Рис.5. Порошок кремнезема (сканирующий электронный микроскоп). Увеличение: а – 25000; б – 50000; в – 100000; г – 250000



энергоподвода к слою замороженного гранулированного материала. Температурный режим варьировался от 20 до 200°C. В десублиматоре, расположенном в отдельном корпусе, на охлаждаемой поверхности происходила конденсация в твердом состоянии сублимированного пара при давлении ниже тройной точки. Сублиматор и десублиматор соединялись патрубками большого сечения, в которые устанавливались вакуумные вентили.

Система вакуумирования предназначена для поддержания в течение процесса сушки заданного остаточного давления. Установка работает следующим образом: лоток с замороженными криогранулами золя кремнезема устанавливается на греющую плиту. После закрытия дверцы сублимационной камеры включается вакуумный насос. Степень разряжения измеряется вакуумметром. Сублимированные пары растворителя поступают в десублиматор, где оседают на охлажденной поверхности наполненной жидким азотом колбы. Несконденсировавшиеся газы удаляются в атмосферу через фильтр с помощью вакуум-насоса. При достижении в камере вакуума в 1-2 Па подается питание на греющую плиту,

температура которой контролируется с помощью электронного термометра и регулируется с помощью РУН. Сушка идет несколько часов. После ее окончания установка отключается от сети, в ней сбрасывается вакуум и лоток с высушенным материалом извлекается.

В табл.3 представлены характеристики золь и порошков, полученных в одной из серий экспериментов. Старение сепарата перед баромембранной концентрацией выполнялось при различных значениях температуры (72-30°C) и рН (9,2-4,5). В результате изготовлены четыре образца водных золь. Золь, соответствующий образцу УФ17, получен концентрированием сепарата, прошедшего старение при 72°C. Сепарат для золь УФ18 и УФ19 проходил двухэтапное старение: сначала при 72-70°C, затем охлаждение до 50 и 30°C, соответственно. Такое охлаждение мало влияло на размер частиц, которые формировались в основном при температуре 72-70°C. Однако частицы в золе УФ19 крупнее, чем в УФ17 и УФ18 (см. табл.3), поскольку золь в первом случае получался по тупиковой схеме фильтрования, когда был перекрыт выход для концентрата, а концентрируемая среда многократно рециркулировалась через фильтр-патрон, что приводило к агрегации частиц кремнезема.

Фотонной корреляционной спектроскопией (динамическим светорассеянием) определялись радиусы частиц в золях, составившие 29,5; 29,55; 55,5 и 135 нм, соответственно. Зета-потенциал наночастиц определялся методом электрофореза: (-39,5... -56,0) мВ.

По данным электронной микроскопии, в результате сублимационной сушки капель золя формировались сферические криогранулы размером 60-100 мкм с пористо-сетчатой структурой и полостью в центральной части (рис.4). При легком механическом воздействии криогранулы разрушались, образуя хлопья толщиной 0,1-0,2 мкм. Сканирующей электронной микроскопией установлено, что размеры частиц порошков находятся в диапазоне 10-100 нм (рис.5).

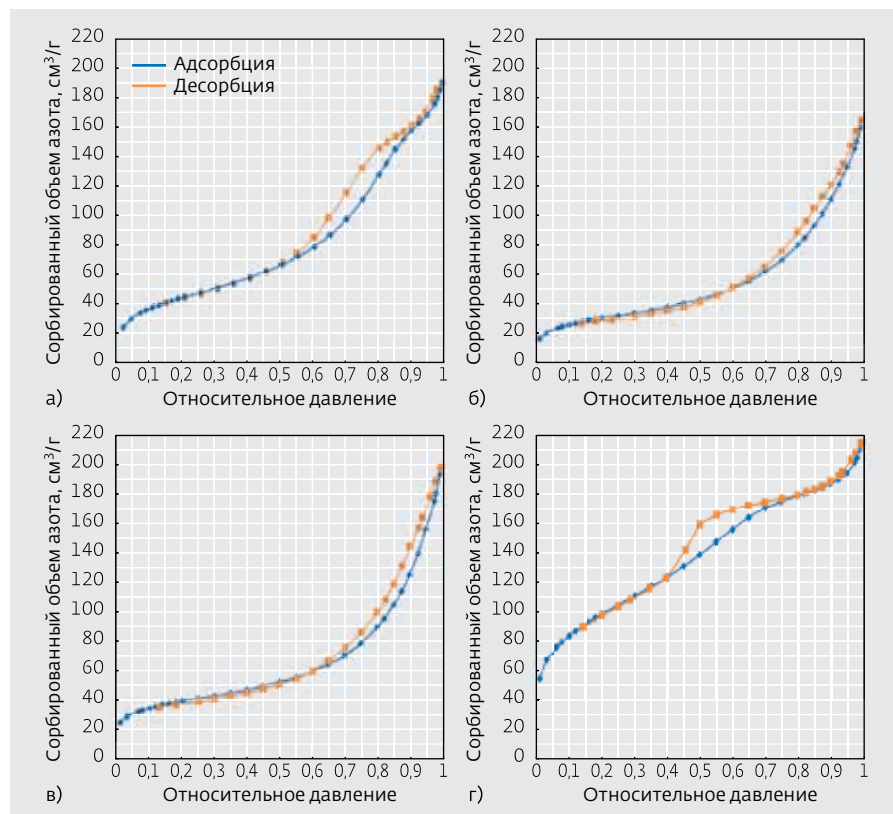


Рис.6. Кривые адсорбции-десорбции порошков кремнезема: а – УФ-17; б – УФ-18; в – УФ-19; г – УФ-20



По данным низкотемпературной адсорбции азота (рис.6) в различных сериях испытаний получены порошки с удельной поверхностью от 110–170 до 300–400 м²/г и удельным объемом пор 0,2–0,3 см³/г. Плотность порошков составляла 0,035–0,010 г/см³. Один из основных факторов, влияющих на характеристики порошка, – рН, при котором проводилось старение исходного гидротермального раствора и последующее мембранное концентрирование золя. Снижение рН приводило к увеличению размеров частиц в золе перед криохимической сушкой. В результате формировались более крупные пористые частицы, причем после сушки золя удельная поверхность порошка увеличивалась. По данным низкотемпературной адсорбции азота, снижение рН приводило также к уменьшению среднего диаметра пор (см. табл.3), причем при пониженном рН менялся тип изомеры адсорбции-десорбции и петли гистерезиса (см. табл.3, рис.6).

Полученные порошки перспективны для промышленного использования в производстве строительных материалов, сорбентов, катализаторов,

полимеров, резинотехнических изделий, биомедицинских препаратов.

Литература

1. Получение и применение гидрозолей кремнезема. Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. / Под ред. Фролова Ю.Г.). – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979, вып.107.
2. **Потапов В.В., Аллахвердов Г.Р., Сердан А.А.** (мл.), **Мин Г.М., Кашугина И.А.** Получение водных золь кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов. – Химическая технология, 2008, №6, с.14–22.
3. **Генералов М.Б.** Криохимическая нанотехнология. – М.: ИЦК "Академкнига", 2006.
4. **Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.** Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.
5. **Бражников СМ., Генералов М.Б., Трутнев Н.С.** Вакуум-сублимационный способ получения ультрадисперсных порошков неорганических солей. – Химическое машиностроение, 2004, №12.