

## **СИНТЕЗ И АНАЛИЗ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ**

Горев Д.С., Потапов В.В.

Научно - исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН

*Уникальный код статьи: 5341fa345013d*

Выполнены эксперименты по получению нанопорошков кремнезема на основе гидротермальных растворов и водных силикатов натрия. Нанопорошки кремнезема получали криохимической вакуум-сублимационной сушкой концентрированных золь кремнезема. Золи кремнезема предварительно готовили мембранным концентрированием гидротермальных растворов и растворов на основе силиката натрия. Установлены технологические параметры вакуум-сублимационной сушки: временные зависимости давления и температуры в различных участках вакуумной камеры. Перед сублимацией в вакуумной камере золи кремнезема диспергировали и получали криогранулы в жидком азоте при температуре 77 К. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены характеристики нанопорошков, полученных в различных технологических режимах: диаметры, площадь поверхности и объем пор. Выполнено сравнение характеристик нанопорошков в зависимости от технологического режима получения.

Существует технологический подход к выделению полезных компонентов гидротермальных растворов на основе их баромембранного концентрирования и последующей криохимической вакуумной сублимацией [1-4]. Концентрированный водный золь кремнезема получен из жидкой фазы гидротермальных теплоносителей (сепаратов) скважин Мутновских геотермальных электрических станций (ГеоЭС). Отделение (сепарацию) жидкой фазы от паровой фазы двухфазного потока проводили в сепараторах ГеоЭС. Диапазон значений pH исходного сепарата 9,0-9,4, концентрации кремнезема  $C_t=600-800$  мг/кг, температура раствора 70 °С.

Криохимическая вакуумная сублимация, основанная на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий на перерабатываемые материалы, предоставляет широкие возможности для получения нанодисперсных материалов, в том числе и из золь, суспензий. Технологическая схема криохимической вакуумной сублимации

включает следующую последовательность основных технологических фаз производства:

1. диспергирование золя и криокристаллизация капель дисперсной среды в жидком азоте;
2. сублимационное удаление растворителя из криогранула та, полученного на предыдущей стадии;
3. утилизация (десублимация) растворителя.

Диспергирование растворов на отдельные капли применяют для создания развитых межфазных поверхностей, обеспечивающих высокую интенсивность тепло- и массообменных процессов, сопровождающих технологические фазы криокристаллизации и сублимации.

Главная цель процесса криокристаллизации заключается в сохранении высокой химической и гранулометрической однородности, присущих диспергируемой золи. Возможность сохранения высокой химической однородности определяется различными условиями, в том числе размером замораживаемых капель раствора, его температурой, физико-химической природой и температурой хладоагента та. Гранулометрическая однородность продукта характеризуется размерами как самих криогранул, так и дисперсных кристаллитов, образованных на стадии старения исходного гидротермального раствора. Особенность криогранулирования состоит в том, что процесс кристаллизации водной золи проводят при температурах, значительно более низких, чем температура заморозания воды. Такое понижение температуры необходимо для увеличения скорости замораживания, что позволяет исключить агрегацию и зафиксировать равномерно распределенные наночастицы кремнезема, находящегося в золи, в твердом состоянии. В дальнейшем при сублимационном удалении воды остается малоагрегированный порошок кремнезема с дисперсностью, соответствующей дисперсности кремнезема в водном золе. Стадию сублимации льда проводят при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке воды, для которой эти параметры составляют: давление ( $p = 610$  Па) и температура ( $T = 0,0076$  °С). Это позволяет свести к минимуму агрегацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц кремнезема, благодаря исключению появления фрагментов капельной влаги.

Сублимационная сушка криогранул золя кремнезема проводилась на экспериментальной установке УВС-2Л. Установка сублимационная лабораторная является экспериментальным образцом и предназначена для исследования и выбора оптимальных режимов процесса сушки

нанопорошков, изготовленных методом криогрануляции.

Технические характеристики установки УВС-2Л:

1. Производительность установки по испаренной влаге - - 1,0 л/цикл сушки.

2. Остаточная влажность высушенного продукта - 0,3%.

3. Температура рабочих полок - -20. . . +150 °С.

4. Величина вакуума -  $3 \times 10^{-2}$  мм рт. ст.

УФ-44 - получен из концентрированного сепарата (35-40 г/дм<sup>3</sup> - 2-ая стадия) ультрафильтрацией и последующей вакуумной сублимацией с использованием жидкого азота на укрупненной установке УВС-2Л в Петропавловске - Камчатском.

Технологические характеристики вакуум-сублимационной сушки при получении порошка УФ-44 приведены на рисунках 1-2. Результаты определения характеристик пор методом низкотемпературной адсорбции азота образца УФ-44 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики порошка УФ - 44, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

№ п/п	Характеристика	Единицы измерения	Показатель
1	ВЕТ площадь	м <sup>2</sup> /г	165,3
2	ВЈН Площадь пор по кривой адсорбции	м <sup>2</sup> /г	148,6
3	ВЈН Площадь пор по кривой десорбции	м <sup>2</sup> /г	164,0
4	Объем пор определенный по одной точке	см <sup>3</sup> /г	0,247
5	ВЈН Объем пор по кривой адсорбции	см <sup>3</sup> /г	0,284
6	ВЈН Объем пор по кривой десорбции	см <sup>3</sup> /г	0,292
7	Средний диаметр пор	нм	5,98
8	Средний диаметр пор по кривой адсорбции	нм	7,64
9	Средний диаметр пор по кривой десорбции	нм	7,12
10	Площадь микропор	м <sup>2</sup> /г	6,54
11	Объем микропор	см <sup>3</sup> /г	0,0005

Для сравнения был получен порошок Sialg-21. При этом в качестве исходной среды использовали силикат натрия. Водный раствор силиката натрия пропускали через слой ионообменной смолы (Н- катионит КУ-2) для удаления катионов Na<sup>+</sup> и получали золь кремнезема с содержанием

$\text{SiO}_2$  25-30 г/дм<sup>3</sup>. Содержание  $\text{SiO}_2$  в золе повышали мембранным концентрированием до 125 г/дм<sup>3</sup>. Вакуум-сублимационной сушкой золя на укрупненной установке УВС-2Л с жидким азотом из концентрированного золя кремнезема получен порошок Sialg-21. Технологические характеристики вакуум-сублимационной сушки при получении порошка Sialg-21 приведены на рисунках 3 -4. Результаты определения характеристик пор методом низкотемпературной адсорбции азота образца Sialg-21 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики порошка Sialg-21., полученные методом низкотемпературной адсорбции азота

№ п/п	Характеристика	Единицы измерения	Показатель
1	ВЕТ площадь	м <sup>2</sup> /г	278,5
2	ВЈН Площадь пор по кривой адсорбции	м <sup>2</sup> /г	252,9
3	ВЈН Площадь пор по кривой десорбции	м <sup>2</sup> /г	275,7
4	Объем пор определенный по одной точке	см <sup>3</sup> /г	0,403
5	ВЈН Объем пор по кривой адсорбции	см <sup>3</sup> /г	0,515
6	ВЈН Объем пор по кривой десорбции	см <sup>3</sup> /г	0,525
7	Средний диаметр пор	нм	5,78
8	Средний диаметр пор по кривой адсорбции	нм	8,15
9	Средний диаметр пор по кривой десорбции	нм	7,62
10	Площадь микропор	м <sup>2</sup> /г	6,54
11	Объем микропор	см <sup>3</sup> /г	0,0018

### Выводы

Технологический режим, использованный нами, позволяет методом криохимической вакуумной сублимации получать на основе концентрированного водного золя кремнезема со средним диаметром частиц около 60 нм ультрадисперсные порошки, имеющие удельную поверхность до 165 м<sup>2</sup>/г, объем пор – до 0,25 см<sup>3</sup>/г, при среднем диаметре пор порошка 6 нм. Показана возможность использования в качестве исходной среды для получения нанопорошков кремнезема водных растворов силиката натрия. Удельная поверхность нанопорошков, полученных на основе силиката натрия, достигает 278,5 м<sup>2</sup>/г, объем пор – до 0,40 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – около 6 нм. Нанопорошок

получил широкое применение как добавка к бетонам [6-9].

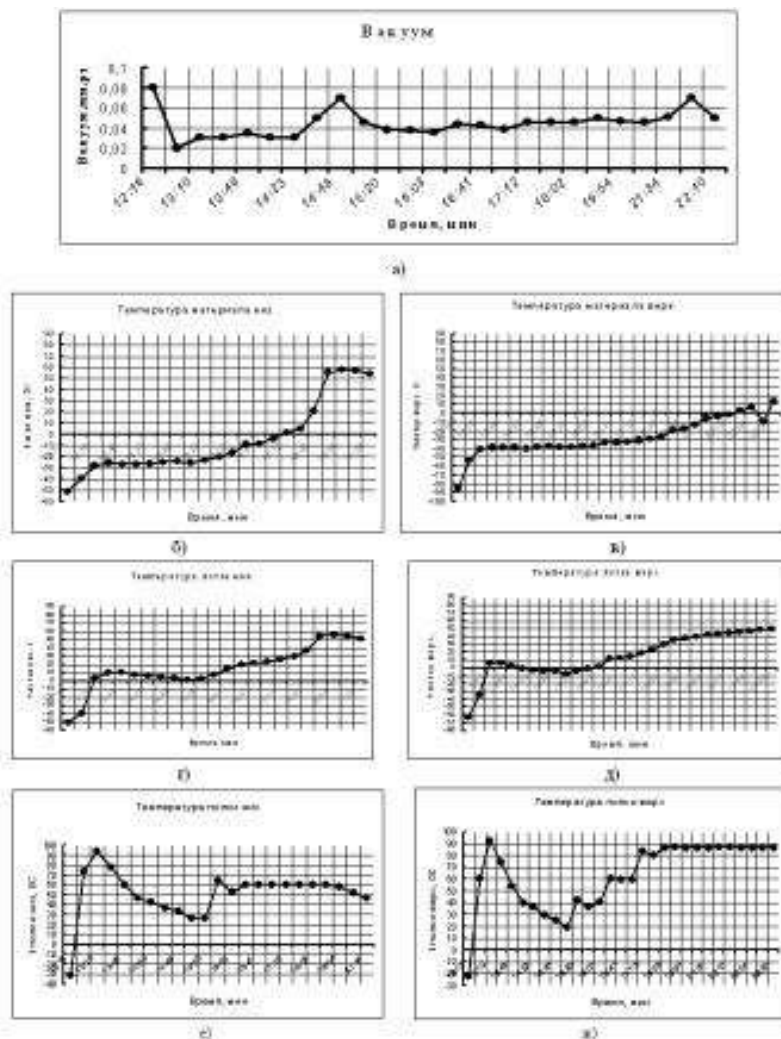


Рис. 1. Параметры установки УВС-2Л в зависимости от времени а) вакуум образца УФ - 44; График роста температуры б) материала низ образца УФ - 44; в) материала верх образца УФ - 44; г) лотка низ образца УФ - 44; д) лотка верх образца УФ - 44; е) полки низ образца УФ - 44; ж) полки верх образца УФ - 44.

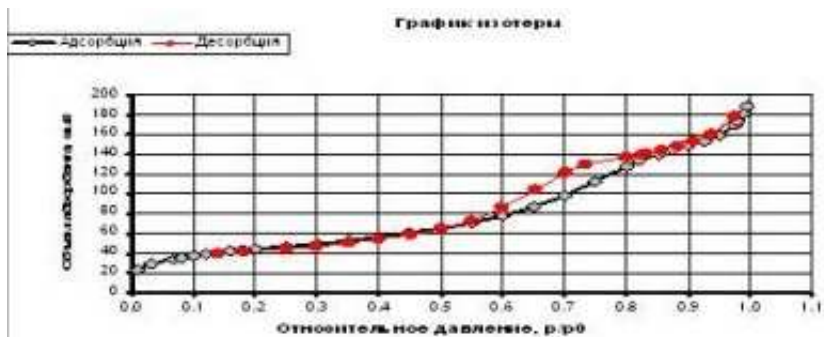
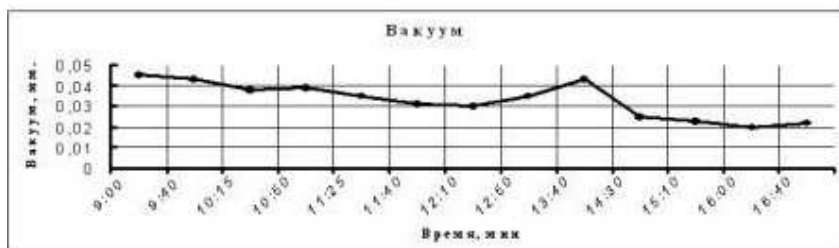
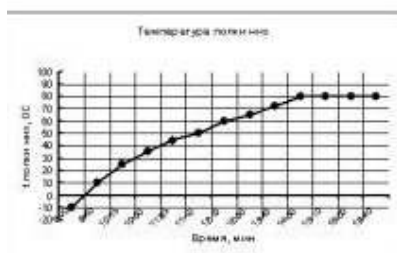


Рис. 2. Кривые сорбции - десорбции для порошка УФ - 44.



а)



б)



в)

Рис. 3. Параметры установки УВС-2Л в зависимости от времени а) вакуум образца Sialg-21; График роста температуры б) полки низ образца Sialg-21; д) полки верх образца Sialg-21.



Рис. 4. График изотерм образца Sialg 21.

## Литература

1. Потапов В.В. Коллоидный кремнезем в высокотемпературном гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003, 216 с.
2. Потапов В.В., Сердан А.А., Горбач В.А., Литманович Е.А., Терпугов Г.В., Мынин В.Н. Извлечение коллоидного кремнезема из жидкой фазы гидротермального теплоносителя с применением мембранных фильтров // Химическая технология. - 2006. - № 5. - С. 2-8.
3. Потапов В.В., Аллахвердов Г.Р., Сердан А.А. (мл.), Мин Г.М., Кашутина И.А. Получение водных золей кремнезема мембранным концентрированием гидротермальных растворов // Химическая технология. 2008. № 6.С. 14-22.
4. Потапов В.В., Трутнев Н.С., Горбач В.А., Генералов М.Б., Романова И.А.
5. Получение нанопорошков кремнезема из природных гидротермальных растворов // Химическая технология. 2009. № 12. С. 712-719.
6. Потапов В.В., Горев Д.С., Туманов А.В., Кашутин А.Н., Горева Т.С. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов // Фундаментальные исследования. - 2012. - № 9 (часть 2). - стр. 404-409.
7. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete - A review. Construction and Building Materials 24 (2010) 2060-2071.
8. Yang T, Keller B, Magyari E. AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities. J Phys D: Appl Phys 2002; 35: L25-8.
9. Beaudoin JJ, Raki L, Alizadeh R. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures. Cem Concr Compos 2009; 31(8): 585-90.
10. Faucon P, Delaye JM, Virlet J, Jacquinet JF, Adenot F. Study of the structural properties of the C-S-H(I) by molecular dynamics simulation. Cem Concr Res 1997; 27(10): 1581-90.