

УДК 661.183.4 : 541.18.047

## КОНЦЕНТРАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ВОДЫ В КРЕМНЕЗЕМЕ, ОСАЖДЕННОМ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА

© 2007 г. В. В. Потапов<sup>1</sup>, Л. Т. Журавлев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683002

<sup>2</sup>Институт физической химии РАН, Москва, 119991

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

Исследованы физико-химические характеристики поверхности кремнезема, осажденного из гидротермального раствора. На основе данных низкотемпературной адсорбции азота и термогравиметрии установлено содержание физически адсорбированной воды и суммарная концентрация поверхностных и объемных (внутренних) гидроксильных групп. По разнице суммарной концентрации и значений физико-химических констант Журавлева сделана оценка содержания внутренних силанолов (внутренней воды) при различной температуре в исследованных образцах кремнезема. Выявлен тип аморфного кремнезема со значительным содержанием внутренней воды. Установлено отличие механизма удаления поверхностной и внутренней воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Для совершенствования моделей гидротермального минералообразования необходимо выяснение роли коллоидного кремнезема [3, 6]. Известно, что значительные количества вещества в ходе вулканогенного гидротермального процесса переносятся и отлагаются в трещиновато-пористой среде пород в коллоидной форме [3, 6]. Необходимо изучение формирования коллоидных частиц кремнезема в гидротермальном растворе, их осаждения из раствора, сорбции поверхностью коллоидных частиц и соосаждения из раствора химических соединений, а также дальнейшего перехода осадившегося вещества из коллоидного аморфного состояния в кристаллические формы. Физико-химические свойства гидротермальных минералов, образующихся с участием коллоидного кремнезема, связаны с условиями образования и осаждения коллоидных частиц. Данные о коллоидном кремнеземе нужны также для разработки технологии его извлечения из гидротермального теплоносителя ГеоЭС и использования извлеченного материала в промышленности [4, 5]. Целью данной работы было определение концентрации физически адсорбированной воды, поверхностных и внутренних силанольных групп в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора Мутновского месторождения.

**Типы силанольных групп на поверхности кремнезема и содержание внутренней воды.** В многочисленных статьях и монографиях разных авторов, в том числе в обзоре [8], продемонстрирована широкая возможность применения в науке и технике аморфного, гидроксильированного в разной степени кремнезема. В общем случае силанольные группы  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  образуются на по-

верхности в результате двух основных, благоприятных с термодинамических позиций, процессов [8]. Во-первых, такие группы формируются в ходе синтеза, например, в процессе конденсационной полимеризации  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , когда пересыщенный раствор монокремниевой кислоты превращается в поликремниевые кислоты с последующим формированием зелей и гелей  $\text{SiO}_2$ , содержащих  $\text{OH}$ -группы. Конечный продукт после высушивания – ксерогель – сохраняет частично или полностью силанолы и на поверхности. Во-вторых, силанолы могут образоваться в результате регидроксилирования при обработке водой или водными растворами термически обезвоженного кремнезема. Поверхностный атом  $\text{Si}$  стремится иметь законченную тетраэдрическую конфигурацию, и остаточная валентность после раскрытия силоксанового мостика  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  насыщается в водной среде  $\text{OH}$ -группой.

Разновидности групп на поверхности, а также в объеме кремнезема показаны на рис. 1 [8]. Это: 1) поверхностные свободные одиночные (изолированные) силанолы  $\equiv\text{SiOH}$  ( $Q^3$ -тип); 2) поверхностные свободные геминальные (изолированные) группы или силаноидолы  $\equiv\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $Q^2$ -тип); 3) вицинальные мостиковые силанолы, т.е. связанные между собой водородной связью ( $\text{H}$ -связью) поверхностные одиночные силанолы, геминалы и их комбинации; 4) силоксановые мостики  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  с атомом  $\text{O}$  на поверхности ( $Q^4$ -тип); 5) внутренние силанолы, расположенные в скелете и в тончайших ультрамикраторах  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, аморфные кремнеземы, как необработанные, так и гидротермально обработанные в широком интервале температур, содержат на поверхности лишь две основные разновидности

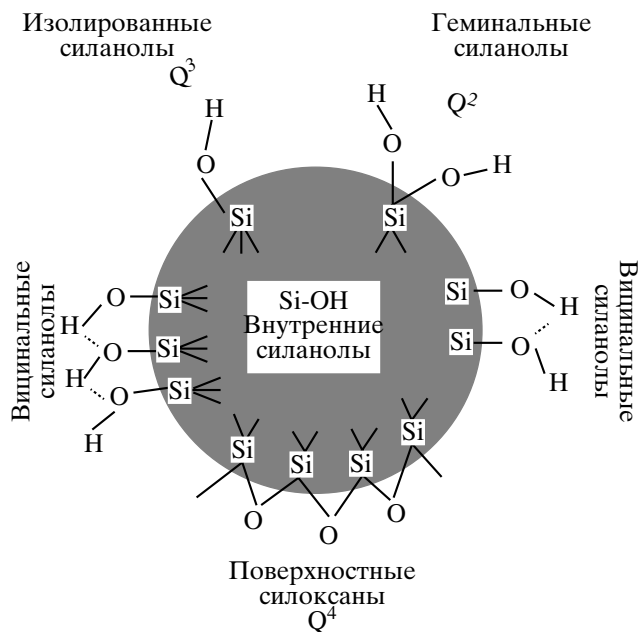


Рис. 1. Типы силанольных групп на поверхности кремнезема.

ОН-групп: одиночные и геминальные, которые подразделяются, в свою очередь, на изолированные и Н-связанные вицинальные силанолы [8]. При классификации групп на поверхности часто используется  $Q^n$ -терминология, предложенная Д.В. Синдорфом и Дж.Е. Масиелем на основании данных, полученных методом  $^{29}\text{Si}$  ЯМР [8], где  $n$  – число мостиковых связей ( $-\text{O}-\text{Si}$ ), присоединенных к центральному атому Si в элементарном  $\text{SiO}_{4/2}$ -тетраэдре.

Свойства аморфного дисперсного кремнезема как адсорбента определяются, помимо пористой структуры, главным образом химической активностью поверхности, причем такая активность зависит от концентрации ОН-групп: от суммы всех силанолов и их отдельных разновидностей и температурного и энергетического распределения силанолов, а также от присутствия силосановых SiOSi-мостиков.

Силанольные группы  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  могут находиться как на поверхности (поверхностные силанолы), так и в объеме частиц аморфного кремнезема и/или в тончайших порах (диаметром менее 1 нм) – ультрамикropорах, доступных лишь для молекул самых малых размеров, например, воды (внутренние силанолы). Как детально показано в [8], ОН-группы на поверхности широких транспортных пор легко, быстро и полностью вступают в реакцию дейтерообмена (ДО) с тяжелой водой  $\text{D}_2\text{O}$ , вводимой в виде пара или жидкости при комнатной температуре, но при этом практически не затрагивается связанная вода, находящаяся внутри

скелета  $\text{SiO}_2$ , а изотопный обмен с силанолами в ультрамикropорах происходит очень медленно.

Внутренние силанолы, т.е. ОН-группы, ковалентно связанные с атомами Si, но расположенные внутри частиц кремнезема (рис. 1) и не ответственные за поверхностные процессы, являются достаточно распространенной формой для аморфных кремнезёмов. Следует подчеркнуть, что группы  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , находящиеся внутри частиц  $\text{SiO}_2$ , должны быть исключены из рассмотрения, если необходимо рассчитывать поверхностную концентрацию ОН-групп (силанольное число  $\alpha_{\text{ОН}}$ ,  $\text{ОН}/\text{нм}^2$ ) и изучать активное поведение лишь поверхностных силанолов, так как именно они играют определяющую роль в различных процессах на поверхности.

Еще раз подчеркнем, что внутренние ОН-группы подразделяются на два основных вида: (а) внутри скелета частиц аморфного кремнезема и (б) внутри тончайших ультрамикropор.

Силанолы внутри скелета и в ультрамикropорах кремнезема могут формироваться различными путями (приводим неполный перечень):

1. Для кремнезема, получаемого конденсацией низкомолекулярных поликремниевых кислот, отдельные силанолы, в результате неполной поликонденсации, могут оставаться в сетке неорганического полимера, если при проведении подобной реакции отсутствуют соответствующие партнеры. Кроме того, в кремнеземах, приготовленных из силиката натрия, некоторое количество ОН-групп может захватываться в объеме по мере агрегации первичных частиц малого размера, а затем – в процессе старения геля  $\text{SiO}_2$ .

2. В случае пирогенного кремнезема большие сферические частицы (глобулы) диаметром 10–20 нм формируются посредством агрегации элементарных первичных глобул размером 1–2 нм, полученных как продукт конденсации из пламени. Поскольку первичные частицы содержат некоторое количество поверхностных силанолов, то такие ОН-группы могут оказаться захваченными внутри большой глобулы конечного продукта.

3. По данным Р.К. Айлера [1], в случае, когда коллоидные частицы образуются способом наращивания в щелочном растворе ( $\text{pH} \sim 9$ ), то ионы натрия способны адсорбироваться на частицах одновременно с осаждением  $\text{SiO}_2$ , что способствует захвату силанолов в структуре кремнезема.

4. Появление внутренних силанолов можно также объяснить за счет диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  внутрь твердой структуры  $\text{SiO}_2$  на глубину до 15 нм при повышенной температуре [8].

5. Одним из наиболее распространенных способов обработки, приводящих к появлению силанолов внутри скелета и в ультрамикropорах  $\text{SiO}_2$ , является гидротермальная обработка (ГТО). При ГТО разновидностей аморфного кремнезема при

повышенных значениях температуры и давления происходят сложные процессы растворения и пересадения кремнезема и диффузии воды внутри твердой фазы, в результате чего формируются вторичные, геометрически модифицированные кремнеземы с отличающейся структурой пор, способные удерживать силанолы или связанную воду как внутри частиц, так и в ультрамикropорах.

5 а. При использовании ГТО в автоклаве на стадии гидрогелей SiO<sub>2</sub> получили серию силикагелей с мезопористой структурой, с плотной упаковкой частиц, но при отсутствии ультрамикropористой компоненты. Для таких образцов характерно содержание силанолов не только на поверхности, но и внутри частиц кремнезема.

5 б. При использовании ГТО на стадии ксерогелей получили силикагели с различной пористой структурой частиц: глобулярной, переходной, губчатой [8]. Для подобных образцов характерно содержание силанолов как на поверхности, так и внутри частиц кремнезема, а также в ультрамикropорах.

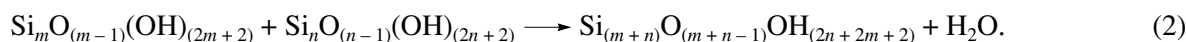
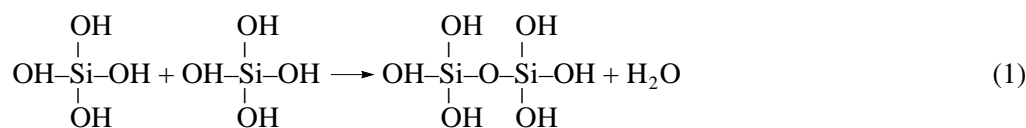
5 в. Проведением ГТО в автоклаве исходных пирогенных кремнеземов (аэросилов) получили серию аэросилогелей с различной пористой структурой, причем для подобных образцов характерно содержание силанолов как на поверхности, так и внутри частиц кремнезема [8].

5 г. Использованием разных способов обработки, а также ГТО (длительное кипячение в воде) исходных пористых стекол получили геометрически модифицированные пористые стекла с различной пористой структурой, причем для подобных образцов характерно, помимо наличия поверхностных OH-групп, содержание силанолов внутри частиц и в ультрамикropорах [8].

5 д. Следует ожидать, что внутренние силанолы должны находиться в образцах различных аморфных кремнеземов, образуемых в виде твердых отложений на стенках скважин, трубопроводов и теплооборудования тепловых и электрических станций, работающих с использованием природных высокотемпературных гидротермальных теплоносителей на месторождениях в России, Новой Зеландии, Японии, США, Филиппинах, Мексике, Исландии, Италии и др. [4, 5].

**Механизм образования коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе.** Образование коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе происходит в результате ряда последовательных физико-химических процессов. Начальная концентрация кремнезема зависит от температуры, при которой устанавливается химическое равновесие воды с алюмосиликатными минералами вмещающих пород гидротермального месторождения [5]. В условиях равновесия с породами общее содержание C<sub>t</sub> диоксида кремния SiO<sub>2</sub> в растворе практически соответствует растворимости альфа-кварца в чистой воде [5], кремнезем в растворе находится преимущественно в мономерной форме в виде молекул ортокремниевой кислоты H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

При восходящей фильтрации в породах или подъеме на поверхность в добывающих скважинах ГеоЭС из-за падения давления и температуры, а также перехода в некоторых случаях части раствора в паровую фазу, он становится пересыщенным относительно растворимости C<sub>e</sub> аморфного кремнезема [5]. Пересыщение раствора является движущей силой нуклеации и поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты с образованием силосановых связей и частичной дегидратацией [1, 5, 7]:



В результате поликонденсации в растворе формируются коллоидные частицы гидратированного кремнезема. Из-за диссоциации поверхностных силанольных групп SiOH и отщепления протона H<sup>+</sup> поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Силы электростатического отталкивания препятствуют коагуляции частиц и обуславливают устойчивость коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе.

**Физико-химические характеристики кремнезема, осажденного из гидротермального раствора.** Осаждение кремнезема выполнено вымора-

живанием диспергированного раствора скважин Мутновского месторождения [4]. На поверхности снега капли раствора замерзли, коллоидные частицы кремнезема концентрировались в пространстве между кристаллами льда, что приводило к сближению частиц и ускорению их коагуляции. В результате на поверхности образовывалась гелеобразная масса из смеси осажденного кремнезема и снега, которая после высушивания при 105°С переходила в тонкодисперсный порошок.

Осажденный кремнезем удаляли с поверхности площадки и высушивали. Плотность гелеобразного кремнезема, отобранного с поверхности

**Таблица 1.** Химический состав образца (вес. %) кремнезема, осажденного из гидротермального раствора

Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
AK1b	97.69	0.024	0.494	0.084	0.108	н.об.	н.об.	н.об.	0.72	0.349	0.072

Примечание. н.об. – не обнаружен.

**Таблица 2.** Зависимость массы образца AK1b (вес. %) от температуры в ходе термогравиметрического анализа

Температура	22.6	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
Масса, %	100	94.65	92.81	92.10	91.30	90.58	90.09	89.76	89.49	89.27	89.09	88.61

снега, равна 2.0 г/см<sup>3</sup>. После сушки в течение 12–16 ч при 110°C материал переходил в тонкодисперсный порошок, плотность которого была 0.22–0.24 г/см<sup>3</sup>. В табл. 1 приведены данные по химическому составу кремнезема. Весовая доля диоксида кремния в образцах после вычитания потерь на сушку при 110°C и на прокаливании при 1000°C была в пределах от 95.0–97.69 до 99.02 %, весовая доля кальция, алюминия и железа в сумме не превышала 0.6 %.

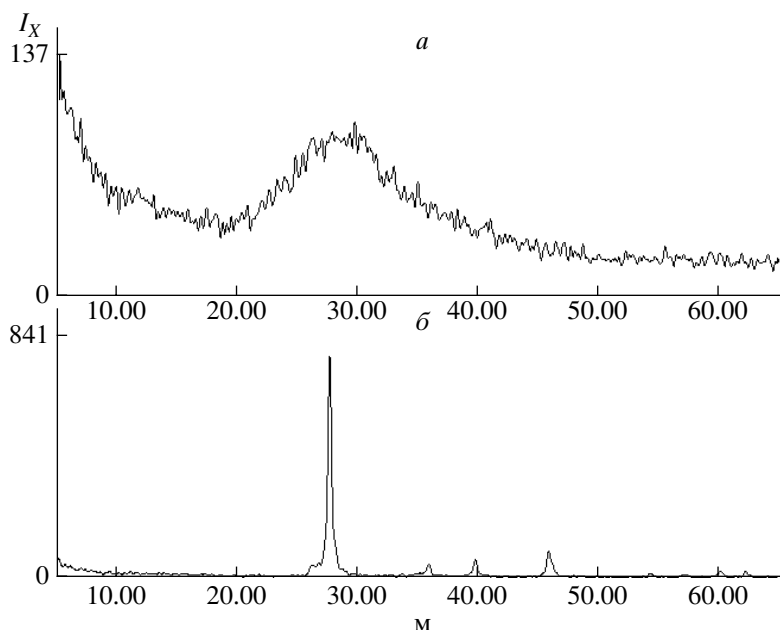
Образцы кремнезема, осажденные вымораживанием, были рентгеноаморфными (рис. 2а). На рентгенограммах это подтверждается наличием галоаморфной фазы с максимумом в районе 0.387–0.40 нм. После прокаливания при 1000°C кремнезем переходил в кристобалит (рис. 2б).

ИК-спектры образцов кремнезема были получены с помощью Фурье-ИК спектрометра серии Vector 22/N (Bruker) в диапазоне волновых чисел

от 250 до 4250 см<sup>-1</sup>. В диапазоне волновых чисел 250–1200 см<sup>-1</sup> присутствуют три максимума, отвечающие колебаниям Si–O–Si связей в тетраэдре SiO<sub>4</sub>: два небольших максимума в районе 500 и 750–850 см<sup>-1</sup> и один значительный в районе 1096–1104 см<sup>-1</sup> (рис. 3). В диапазоне 1200–4000 см<sup>-1</sup> всегда присутствуют два небольших пика в районе 1600–1640 см<sup>-1</sup> и 2344–2368 см<sup>-1</sup> и один значительный в районе 3440–3480 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям гидроксильных групп OH.

Структура кривых ИК-спектров и положение двух основных пиков в районе 1096–1104 см<sup>-1</sup> и 3440–3480 см<sup>-1</sup> характерны для различных форм аморфного диоксида кремния.

На рис. 4 представлены данные термического анализа образца кремнезема AK1b, полученные на приборе Pyris Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer; в табл. 2 – численные значения ТГ-кривой. Измерения проводились на воздухе, скорость на-

**Рис. 2.** Рентгенограммы анализа образца кремнезема: а – до прокаливания; б – после прокаливания.

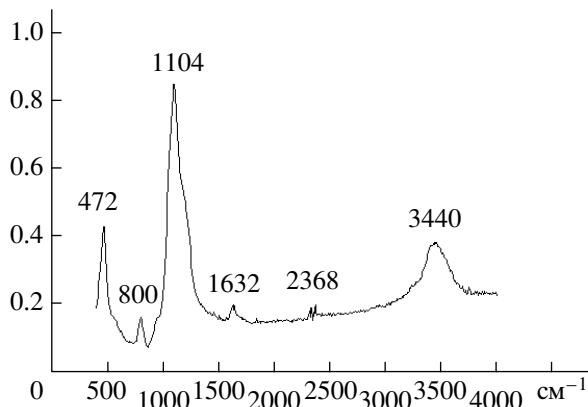


Рис. 3. ИК-спектр образца кремнезема.

грева – 20°С/мин. Как видно на рис. 4, ДТГ-кривая имеет экстремум при 68°С, что находится в пределах диапазона типичных значений для аморфных кремнезёмов [8].

Измерения коэффициента отражения света поверхностью дисперсного кремнезема в диапазоне длин волн 400.0–760.0 нм выполнены на микроскопе-спектрофотометре МСФУ-К. Коэффициент отражения света (белизна) у образцов геотермального кремнезема достигал значений от 91–95 до 94–98 % и увеличивался с ростом длины волны следующим образом: при 480.0 нм – 0.9402, 500.0 нм – 0.9531, 520.0 нм – 0.95029, 540.0 нм – 0.95394, 560.0 нм – 0.96534, 580.0 нм – 0.96592, 600.0 нм – 0.97425, 620.0 нм – 0.97911, 640.0 нм – 0.97679, 660.0 нм – 0.97182, 680.0 нм – 0.97274, 700.0 нм – 0.98265. Такие значения коэффициента отражения указывают на возможность использо-

вания кремнезема в ряде отраслей промышленности, в том числе для производства бумаги.

**Результаты измерения удельной поверхности и объема пор в образце кремнезема методом низкотемпературной адсорбции азота.** Измерения площади и объема пор образцов кремнезема проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на порометре ASAP-2010N фирмы Micrometrics (США). Метод основан на измерении изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре жидкого азота [2]. В ходе эксперимента измеряли изменение массы дисперсного образца и по изменению массы определяли количество поглощенного азота при определенном относительном давлении азота в системе,  $P_0$  – давление насыщенного пара азота при температуре эксперимента). Объем адсорбированного азота  $V$  определяли сначала при последовательно увеличивающихся значениях относительного давления  $P/P_0$  от 0.01 до 1.0 (кривая адсорбции) и затем при снижении давления  $P/P_0$  от 1.0 до 0.04 (кривая десорбции). На рис. 5 приведена зависимость  $V(P/P_0)$  для образца кремнезема.

С помощью программной обработки экспериментальных данных построены графики зависимости объема сорбированного азота  $V(P/P_0)$  от относительного давления – кривые адсорбции и десорбции. На этих графиках кривые адсорбции–десорбции  $V(P/P_0)$  образовывали характерную петлю гистерезиса. Полученные экспериментальные кривые относятся к IV типу изотерм адсорбции [2]. От нуля до точки  $P/P_0 = 0.3$  кривые выпуклые, далее в районе  $P/P_0 = 0.3–0.5$  находится точка перегиба, после которой кривые стано-

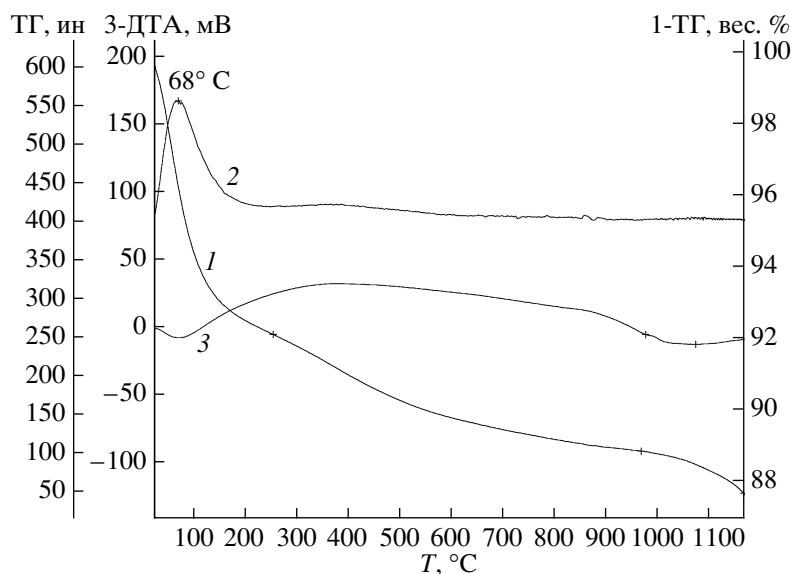


Рис. 4. Кривые термического анализа образца кремнезема: 1 – термогравиметрический анализ; 2 – дифференциальный термогравиметрический анализ; 3 – дифференциальный термохимический анализ.

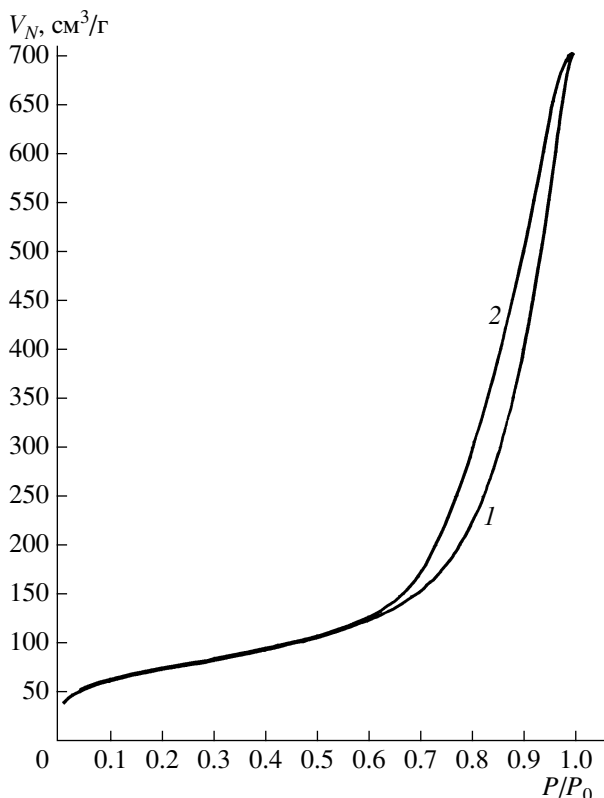


Рис. 5. Кривые адсорбции–десорбции азота для образца кремнезема: 1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции.

вятся вогнутыми, и далее вблизи  $P/P_0 = 1.0$  кривые снова становятся выпуклыми (рис. 5).

Величину удельной поверхности определяли БЭТ-методом (метод Брунауэра–Эмметта–Теллера) и БДХ-методом (метод Брунауэра–Деминга–Хелси). Расчет величины удельной поверхности БЭТ-методом производили по результатам измерений в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0.0–2.0$  с использованием БЭТ-уравнения для полимолекулярной адсорбции пара [2].

На основе классической теории процессов адсорбции и десорбции [2] по зависимости  $V(P/P_0)$  вычислены дифференциальные распределения объема  $V_p$  и площади  $S_p$  пор с диаметрами  $d_p$  в определенном диапазоне, а также интегральные значения объема и площади пор с диаметрами от 1.7 нм до заданного значения  $d_p$ . Вычислены дифференциальные характеристики объема и площади пор  $dV_p/d\lg(d_p)$  и  $dS_p/d\lg(d_p)$ .

Кривые  $dV_p/d\lg(d_p)$  имели максимум в районе  $d_p = 18.0$  нм, кривые  $dS_p/d\lg(d_p)$  имели максимум при  $d_p = 11.7$  нм.

Характеристики пор образцов дисперсного геотермального кремнезема, полученные адсорбционным методом, приведены в табл. 3. Как следует

из данных табл. 3, удельная площадь поверхности образца кремнезема, полученного из раствора скважин Мутновского месторождения, достигает значений  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , пористость –  $1.1 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор –  $12.7–16.6$  нм.

Площадь и объем микропор в образцах геотермального кремнезема оказались сравнительно небольшими. Отношение площади микропор к суммарной площади пор было в пределах  $0.09–0.107$ , отношение объема микропор к суммарному объему пор образцов еще меньше –  $0.005–0.0085$  (табл. 3).

В табл. 4 представлены данные по зависимости площади и объема пор от их диаметра. Как видно из табл. 4, размеры пор образца геотермального кремнезема АК1b сосредоточены в узком диапазоне диаметров. Дифференциальное распределение объема по диаметрам пор имеет максимум в районе  $d_p = 33$  нм, а распределение площади по диаметрам характеризуется двумя близкими и примерно одинаковыми максимумами в районе 13 и 9 нм (табл. 4).

На поры с диаметрами  $d_p$  от 5.18 до 20.61 нм приходится 71.1 % всего объема, на поры с диаметрами  $d_p = 5.18–26.47$  нм – 79.8 % объема, на поры с диаметрами  $d_p = 5.18–40.00$  нм – 88.3 %. При этом 60.9 % всей площади поверхности приходится на поры с диаметрами в диапазоне  $d_p = 5.18–26.47$  нм, а на поры с диаметрами  $d_p = 5.18–40.00$  нм – 76.4 % всей площади.

**Расчет концентрации внутренних силанольных групп.** Зная удельную площадь поверхности кремнезема  $S_{\text{ВЕТ}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) и весовой процент  $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  (вес.%) потери массы при термогравиметрическом анализе, можно найти концентрацию  $\delta_{\text{ОН}}$  ( $\text{нм}^{-2}$ ) силанольных групп в образце кремнезема:

$$\delta_{\text{ОН}} = (\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 \cdot 6.02 \cdot 10^3) / (18 S_{\text{ВЕТ}}). \quad (3)$$

В формуле (3) величина  $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  равна потере массы в ходе нагрева при температурах выше граничной температуры  $T_{\text{БР}}$ , ниже которой потеря массы образца при нагреве происходит за счет удаления с поверхности кремнезема физически адсорбированной воды. При температуре выше  $T_{\text{БР}}$  масса образца уменьшается за счет конденсации силанольных групп с образованием силоксановых связей.

Приняв для образца АК1b  $S_{\text{ВЕТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$  конечную температуру, при которой происходит полное удаление силанольных групп, равной  $1000^\circ\text{C}$ , с учетом данных табл. 2 мы получили по формуле (3) следующие расчетные значения величины  $\delta_{\text{ОН}}$  для разных температур  $T_{\text{БР}}$ :  $T_{\text{БР}} = 200^\circ\text{C}$  –  $\delta_{\text{ОН}} = 8.29 \text{ нм}^{-2}$ ,  $300^\circ\text{C}$  –  $6.71 \text{ нм}^{-2}$ ,  $400^\circ\text{C}$  –  $4.92 \text{ нм}^{-2}$ ,  $500^\circ\text{C}$  –  $3.33 \text{ нм}^{-2}$ ,  $600^\circ\text{C}$  –  $2.23 \text{ нм}^{-2}$ ,  $700^\circ\text{C}$  –  $1.49 \text{ нм}^{-2}$ ,  $800^\circ\text{C}$  –  $0.89 \text{ нм}^{-2}$ ,  $900^\circ\text{C}$  –  $0.40 \text{ нм}^{-2}$ . Согласно модели

Киселева–Журавлева [8], предельное значение  $\alpha_{ОН}$  для поверхности насыщенной силанольными группами при 200°C составляет 4.6–4.9 нм<sup>-2</sup>.

Если считать, что до температуры 200°C происходило удаление физически адсорбированной воды с поверхности кремнезема АК1b, то, согласно данным термогравиметрии (табл. 2) и уравнению (3), концентрация адсорбированных молекул Н<sub>2</sub>O составляет 5.96 нм<sup>-2</sup>.

Сопоставление значения констант Журавлева с результатами расчета показывает, что кремнезем, осажденный из гидротермального раствора, по-видимому, характеризуется предельной концентрацией  $\alpha_{ОН}$  силанольных групп, значение которой при 200°C равно максимальному значению – константе Киселева–Журавлева – 4.6–4.9 нм<sup>-2</sup> [8].

Если принять, согласно результатам, ранее полученным Л.Т. Журавлевым [8], что для различных типов кремнезёмов предельное содержание ОН-групп на поверхности достигает 4.9 нм<sup>-2</sup> при температуре 200°C и далее уменьшается с ростом температуры, образуя набор физико-химических констант Журавлева  $\alpha_{ОН}$ , то содержание  $\gamma_{ОН}$  внутренних силанольных групп (внутренней воды), отнесенных к единице площади поверхности образца АК1b, можно найти как разность:

$$\gamma_{ОН} = \delta_{ОН} - \alpha_{ОН}. \quad (4)$$

Результаты вычислений по уравнению (4) приведены в табл. 5. Они отражают температурную зависимость распределения ОН-групп между поверхностью кремнезема АК1b и его объемом. Кривые  $\delta_{ОН}$ ,  $\alpha_{ОН}$ ,  $\gamma_{ОН}(T)$  показаны на рис. 6.

Величина  $\alpha_{ОН}$  быстро уменьшается в интервале 190–400°C, а затем, в интервале от 400 до ~780°C, это уменьшение замедляется и становится более пологим. В интервале 190–400°C  $\alpha_{ОН}$  можно аппроксимировать линейным уравнением:

$$\alpha_{ОН}(ОН/нм^2) = -0.0122T(°C) + 7.218. \quad (5)$$

В интервале от 400 до ~780°C  $\alpha_{ОН, T}$  можно аппроксимировать степенным уравнением:

$$\alpha_{ОН}(ОН/нм^2) = 1155.6T(°C)^{-1.0367}. \quad (6)$$

При температурах 190–400°C энергия термодесорбции  $E_D$  почти не зависит от концентрации силанолов и определяется в основном набором возмущений, имеющих на поверхности Н-связанных ОН-групп, причем эти возмущения пропадают с исчезновением данного типа вицинальных силанолов при ~400°C. Таким образом, данная область характеризуется присутствием Н-связей (латеральных взаимодействий) между соседними вицинальными ОН-группами при их большой заселенности. При 400–780°C основную роль играют свободные одиночные, свободные геминальные ОН-группы и Si-OSi-мостики. В области 400–1200°C энергия  $E_D$

**Таблица 3.** Размер, площадь и объем пор образцов кремнезема АК1b

Вес образца, г	0.13
Объем 1, см <sup>3</sup>	17.45
Объем 2, см <sup>3</sup>	54.32
$S_S$ , м <sup>2</sup> /г	263.53
$S_{ВЕТ}$ , м <sup>2</sup> /г	274.64
$S_{MP}$ , м <sup>2</sup> /г	26.33
$S_{AC}$ , м <sup>2</sup> /г	260.25
$S_{DC}$ , м <sup>2</sup> /г	333.52
$V_S$ , см <sup>3</sup> /г	0.871
$V_{MP}$ , см <sup>3</sup> /г	0.00827
$V_{AC}$ , см <sup>3</sup> /г	1.078
$V_{DC}$ , см <sup>3</sup> /г	1.088
$d_{ВЕТ}$ , нм	12.692
$d_A$ , нм	16.575
$d_D$ , нм	13.058

Примечание. Объем 1, объем 2 – объемы ампулы, измеряемые прибором автоматически, соответственно, при комнатной температуре и после погружения в сосуд Дьюара с жидким азотом и используемые далее в математическом аппарате для определения коэффициентов в расчетах;  $S_S$  – площадь, определяемая при одном фиксированном значении давления  $P/P_0 = 0.200$ ;  $S_{ВЕТ}$  – суммарная площадь пор, определяемая БЭТ-методом;  $S_{MP}$  – площадь микропор с диаметром порядка 1.7 нм;  $S_{AC}$  – суммарная площадь, определяемая БДХ-методом по кривой адсорбции для пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм (БДХ-площадь);  $S_{DC}$  – площадь, определяемая БДХ-методом по кривой десорбции для пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм;  $V_S$  – суммарный объем пор с диаметром менее 40.0 нм, определяемый при фиксированном давлении азота  $P/P_0 = 0.950$ ;  $V_{MP}$  – объем микропор диаметром порядка 1.7 нм;  $V_{AC}$  – суммарный объем пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм, определяемый БДХ-методом по кривой адсорбции (БДХ-объем);  $V_{DC}$  – суммарный объем пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм, определяемый БДХ-методом по кривой десорбции;  $d_{ВЕТ}$  – средний диаметр пор, равный  $4V_S/S_{ВЕТ}$ ;  $d_A$  – средний диаметр пор, вычисляемый по значениям объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой адсорбции и равный  $4V_{AC}/S_{AC}$ ;  $d_D$  – средний диаметр пор, вычисляемый по значениям объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой десорбции и равный  $4V_{DC}/S_{DC}$ .

резко возрастает, от 25 до 50 ккал/моль и выше, с понижением числа  $\alpha_{ОН}$ . При таких условиях основным механизмом, описывающим перенос ОН-групп для осуществления реакции конденсации, может являться неупорядоченная миграция протонов вдоль поверхности (процесс активированной поверхностной диффузии ОН-групп). На конечной стадии выделяется молекула воды благодаря взаимодействию двух ОН-групп, которые случайным образом приближаются друг к другу на расстояние ~0.3 нм (характерная длина Н-связи). При низкой концентрации ОН-групп диффузия протонов вдоль поверхности SiO<sub>2</sub> лимитирует сам процесс конденсации. При 800–1200°C полностью отсутствуют геминалы, и реакция конденса-

**Таблица 4.** Зависимость объема и площади пор от их диаметра для образца кремнезема АК1b по данным низкотемпературной адсорбции азота

Диаметр пор $d_p$ , нм	Средний диаметр, нм	Объем пор, г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Площадь пор, м <sup>2</sup> /г	Суммарная площадь пор, м <sup>2</sup> /г
333.0–125.1	150.03	0.0238	0.0238	0.635	0.635
125.1–88.9	100.89	0.0333	0.0571	1.321	1.956
88.9–72.7	79.1	0.0284	0.0856	1.438	3.394
72.7–40.0	47.2	0.1539	0.2395	13.03	16.42
40.0–26.5	30.4	0.1669	0.4065	21.94	38.37
26.5–20.6	22.7	0.1303	0.5368	22.90	61.27
20.6–16.7	18.2	0.1182	0.6550	25.93	87.20
16.7–14.0	15.1	0.0960	0.7510	25.35	112.55
14.0–11.6	12.6	0.1005	0.8516	31.89	144.45
11.6–10.3	10.89	0.0550	0.9066	20.23	164.68
10.3–8.36	9.11	0.0764	0.9831	33.57	198.25
8.36–7.00	7.55	0.0425	1.0257	22.55	220.80
7.00–5.97	6.40	0.0243	1.0501	15.25	236.06
5.97–5.18	5.52	0.0141	1.0642	10.24	246.310
5.18–4.54	4.81	0.0079	1.0722	6.624	252.93
4.54–4.02	4.24	0.0039	1.0761	3.760	256.69
4.02–3.58	3.77	0.0011	1.0773	1.226	257.92
3.58–3.20	3.36	0.000061	1.0774	0.072	257.99
3.20–1.96	2.01	0.000059	1.0774	0.118	258.11
1.96–1.86	1.91	0.00046	1.0779	0.963	259.07
1.86–1.76	1.81	0.00053	1.0784	1.178	260.25

**Таблица 5.** Распределение ОН-групп между поверхностью и объемом для образца кремнезема АК1b, осажденного из гидротермального раствора

T, °C	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$\delta_{\text{ОН}}$	8.29	6.71	4.92	3.33	2.23	1.49	0.89	0.40	н.оп.	н.оп.	н.оп.
$\alpha_{\text{ОН}}$	4.90	3.55	2.35	1.80	1.50	1.15	0.70	0.40	0.25	0.15	0.0
$\gamma_{\text{ОН}}$	3.39	3.16	2.57	1.53	0.73	0.34	0.19	0.0	н.оп.	н.оп.	н.оп.

Примечание. н.оп. – величина не определялась.

ции ограничена взаимодействием лишь далеко отстоящих друг от друга одиночных свободных ОН-групп. На основании изложенного данный участок трудно аппроксимировать с достаточной достоверностью.

При температуре 200°C в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, содержание поверхностных и внутренних ОН-групп сопоставимо. В диапазоне 200–400°C удаление внутренней воды происходит медленно и значения  $\gamma_{\text{ОН}}$  снижаются с ростом температуры незначительно. Из-за относительно низкой скорости удаления внутренней воды содержание внутренних ОН-групп в диапазоне температур 375–425°C сравнивается с со-

держанием поверхностных групп и при температурах около 400°C несколько превышает их, что видно по пересечению кривых  $\gamma(T)$  и  $\alpha_{\text{ОН}}(T)$  на рис. 6.

Начиная с температуры 400°C, процесс удаления внутренней воды активизируется: при 600°C внутренних ОН-групп становится более чем в 2 раза меньше, чем поверхностных. Кривые  $\delta_{\text{ОН}}(T)$  и  $\alpha_{\text{ОН}}(T)$  (рис. 6) пересекаются при температуре около 900°C, что указывает на существование внутренних ОН-групп в кремнеземе АК1b при повышенных температурах. Полное исчезновение объемных ОН-групп происходит при температурах 900–1000°C, когда концентрация поверхност-



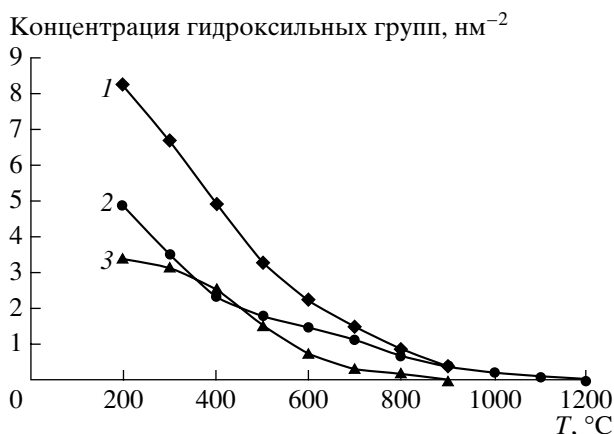


Рис. 6. Температурные зависимости величин  $\delta_{ОН}$ ,  $\alpha_{ОН}$ ,  $\gamma_{ОН}$ : 1 -  $\delta_{ОН}$ , 2 -  $\alpha_{ОН}$ , 3 -  $\gamma_{ОН}$ .

ных ОН-групп становится гораздо ниже начальной 4.6–4.9 нм<sup>-2</sup>. При температуре 400–800°С экспериментальные значения  $\gamma_{ОН}$  (нм<sup>-2</sup>), которые соответствуют содержанию внутренней воды в образце кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, можно аппроксимировать следующим образом:

$$\ln \gamma_{ОН}(T) = 0.943 - 0.0065(T^2 - 673^2), T(K). \quad (7)$$

Полученные данные указывают на принципиальное отличие механизма отделения внутренней воды и поверхностной. В диапазоне 200–400°С значения  $\alpha_{ОН}(T)$  при увеличении  $T$  уменьшаются быстро, при температуре более 400°С это снижение замедляется из-за исчезновения вицинальных силанолов на поверхности. Значения  $\gamma_{ОН}(T)$  в диапазоне 200–400°С, наоборот, уменьшаются медленно, а при температуре 400–600°С скорость снижения внутренних ОН-групп возрастает. По нашему мнению, такое различие можно связать с тем, что, во-первых, реакция конденсации силанольных групп в случае внутренней воды происходит в объеме, а не на поверхности, и, во-вторых, для удаления внутренней воды необходим транспорт молекул воды из объема частиц на поверхность. Транспорт молекул Н<sub>2</sub>О может происходить за счет диффузии через объем частиц либо ультрамикропор. Скорость диффузии возрастает с увеличением температуры, что и приводит к увеличению наклона кривой  $\gamma_{ОН}(T)$  в диапазоне 400–600°С.

### ВЫВОДЫ

1. Сравнение данных термогравиметрии образца кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, выраженных в виде температурной зависимости  $\delta_{ОН}(T)$ , с набором физико-химических констант Журавлева  $\alpha_{ОН}(T)$ , показало присутствие при температуре 200°С значительно-

го количества, внутренних ОН-групп, сопоставимого с количеством поверхностных ОН-групп. Таким образом, нами выявлен новый тип аморфного кремнезема со значительным содержанием внутренних силанолов; образцы кремнезема, полученные в результате коагуляции и осаждения коллоидных частиц кремнезема из гидротермального раствора либо сформировавшиеся в результате прилипания коллоидных частиц к стенкам проводящего канала при течении гидротермального раствора.

2. По нашему мнению, присутствие значительного количества внутренней воды в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, объясняется двумя факторами: 1) механизмом образования коллоидных частиц путем поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты и присутствием в сетке неорганического полимера некомпенсированных участков; 2) действием водного раствора при повышенных температурах и давлении, равносильном ГТО, приводящей к растворению и переосаждению кремнезема, и диффузией воды.

3. Сравнение зависимостей  $\alpha_{ОН}(T)$  и  $\gamma_{ОН}(T)$  для кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, указывает на принципиальное отличие механизма отделения внутренней и поверхностной воды: в диапазоне 200–400°С скорость удаления внутренней воды низкая, при температуре 400–600°С скорость удаления возрастает. Такое различие можно связать с тем, что при удалении внутренней воды реакция конденсации силанольных групп происходит в объеме частиц или ультрамикропор, а транспорт продуктов конденсации к поверхности частиц осуществляется за счет диффузии молекул, скорость которой возрастает с увеличением температуры.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч.1, 2. 1127 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М: Мир, 1984. 306 с.
3. Лебедев Л.М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 1965. 311 с.
4. Потапов В.В. Физико-химические процессы при осаждении кремнезема из гидротермального раствора // Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 77–85.
5. Потапов В.В. Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 216 с.
6. Чухров Ф.Ф. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
7. Rothbaum H.P., Rohde A.G. Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°С // J. Coll. Interf. Sci. 1979. V. 71. № 3. P. 533–559.
8. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 173. P. 1–38.

## Concentrations of Various Forms of Water in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution

V. V. Potapov<sup>1</sup>, L. T. Zhuravlev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Geotechnological Research Center, Far East Division, Russian Academy of Sciences,  
Petropavlovsk-Kamchatskii, 683002, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

Physical and chemical characteristics of the silica precipitated from a hydrothermal solution were studied. The methods of low a hydrothermal solution were studied. The methods of low temperature adsorption of nitrogen and thermal gravimetry were used to find the concentration of physically adsorbed water and the total concentration of surface and volumetric (internal) hydroxyl radicals. The difference between the total concentration and Zhuravlev's physical and chemical constants were used to find the concentrations of internal silanols (internal water) at various temperatures in the silica samples investigated. A type of amorphous silica containing substantial amounts of internal water has been identified. The mechanisms operative in removal of surface and internal water have been differentiated.