

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА,
ОСАЖДЕННОГО ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА**В.В. Потапов¹, А.А. Сердан², О.В. Гусева¹**¹ *Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН*² *МГУ им. Ломоносова*

Для исследования поверхности кремнезема применяли методы ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота. Установлены формы соединений кремния на поверхности кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, определен коэффициент отражения света поверхностью. Изучено распределение объема и площади по диаметру пор порошка кремнезема. Оценена концентрация поверхностных и внутренних гидроксильных групп. Выполнены эксперименты по изучению сорбционной способности дисперсного кремнезема по отношению к органическим жидкостям. Проведены эксперименты по хроматографическому разделению органических газов и жидкостей с использованием в качестве сорбента кремнезема, осажденного из гидротермального раствора.

Данные о коллоидном кремнеземе необходимы для разработки технологии его извлечения из гидротермального теплоносителя ГеоЭС и использования извлеченного материала в промышленности [1, 2].

В многочисленных статьях и монографиях разных авторов, в том числе в статье Журавлева Л.Т. [3], указано на возможность широкого применения в науке и технике аморфного, гидроксильированного в разной степени кремнезема. В общем случае силанольные группы $\equiv\text{Si-OH}$ образуются на поверхности в результате двух основных, благоприятных с термодинамических позиций, процессов [3]. Во-первых, такие группы формируются в ходе синтеза, например, в процессе конденсационной полимеризации Si(OH)_4 , когда пересыщенный раствор монокремниевой кислоты превращается в поликремниевые кислоты с последующим формированием зелей и гелей SiO_2 , содержащих OH-группы на поверхности. Конечный продукт после высушивания – ксерогель сохраняет частично или полностью силанолы на поверхности. Во-вторых, силанолы могут образоваться в результате регидроксильирования термически дегидроксильированного кремнезема после обработки его водой или водными растворами. Поверхностный атом Si стремится иметь законченную тетраэдрическую конфигурацию, и остаточная валентность, после раскрытия силоксанового мостика $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, насыщается в водной среде OH-группой.

Разновидности групп на поверхности, а также в объеме кремнезема таковы [3]: (а) поверхностные свободные одиночные (изолированные) силанолы $\equiv\text{SiOH}$ (Q^3 -тип); (б) поверх-

ностные свободные геминальные (изолированные) группы или силаноидолы $=\text{Si}(\text{OH})_2$ (Q^2 -тип); (в) вицинальные мостиковые силанолы, т.е. связанные между собой водородной связью (Н-связью) поверхностные одиночные силанолы, геминалы и их комбинации; (г) силоксановые мостики $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с атомом О на поверхности (Q^4 -тип); (д) внутренние силанолы, расположенные в скелете и в тончайших ультрамикраторах SiO_2 . Таким образом, аморфные кремнеземы, как необработанные, так и гидротермально обработанные в широком интервале температур, содержат на поверхности лишь две основные разновидности ОН-групп: одиночные и геминальные, которые подразделяются, в свою очередь, на изолированные и Н-связанные вицинальные силанолы [3]. При классификации групп на поверхности часто используется Q^n -терминология, предложенная Синдорфом Д.В. и Масиелем Дж.Е. на основании данных, полученных методом ^{29}Si ЯМР [3], 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 силоксановых 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) – ультрамикраторах, доступных лишь для молекул самых малых размеров, например воды (внутренние силанолы). Как детально показано в исследованиях Журавлева Л.Т. [3], ОН-группы на поверхности широких транспортных пор легко, быстро и полностью вступают в реакцию дейтерообмена (ДО) с тяжелой водой D_2O , вводимой в виде пара или жидкости при комнатной температуре, но при этом практически не затрагивается связанная вода, находящаяся внутри скелета SiO_2 , а изотопный обмен с силанолами в ультрамикраторах происходит очень медленно.

Внутренние силанолы, т.е. ОН-группы, ковалентно связанные с атомами Si, но расположенные внутри частиц кремнезема и не ответственные за поверхностные процессы, являются достаточно распространенной формой для аморфных кремнеземов. Следует подчеркнуть, что группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, находящиеся внутри частиц 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. Силанолы внутри скелета и в ультрамикраторах кремнезема могут формироваться различными путями. Следует ожидать, что внутренние силанолы должны находиться в образцах различ-

ных 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. [1, 2].

В данной работе осаждение кремнезема выполнено вымораживанием диспергированного раствора скважин Мутновского месторождения. На поверхности снега капли раствора замерзали, 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 105⁰С переходила в тонкодисперсный порошок.

Таблица 1

Химический состав образца (вес. %) кремнезема, осажденного из гидротермального раствора (H₂O- потери на сушку при 110⁰С, ППП- потери на прокалывание при 1000⁰С, н.об. – не обнаружен)

Обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ППП	P ₂ O ₅	Σ
AK1b	81.13	0.02	0.41	0.07	0.09	н.об.	н.об.	н.об.	0.60	0.29	10.93	6.03	0.06	99.63

Осажденный кремнезем удаляли с поверхности площадки и высушивали с использованием геотермального тепла. Плотность гелеобразного кремнезема, отобранного с поверхности снега, равна 2.0 г/см³. После сушки в течение 12-16 ч при 110⁰С материал переходил в тонкодисперсный порошок, плотность которого была 0.22-0.24 г/см³. В таблице 1 приведены данные по химическому составу кремнезема. Весовая доля диоксида кремния в образцах после вычитания потерь на сушку при 105⁰С и на прокалывание при 1000⁰С 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, имели аморфную структуру. На рентгенограммах это подтверждается наличием гало аморфной фазы с максимумом в районе 0.387-0.40 нм. После прокалывания при 1000⁰С аморфный кремнезем переходил в кристаллический кристобалит.

ИК-спектры образцов отложений были получены с помощью Фурье-ИК спектрометра серии Vector 22/N (Bruker) в диапазоне волновых чисел от 250 до 4250 см⁻¹. В диапазоне волновых чисел 250-1200 см⁻¹ присутствовали три максимума, отвечавшие колебаниям Si-O-Si связей в тетраэдре SiO₄: два небольших максимума в районе 500 и 750-850 см⁻¹ и один значительный в районе 1096-1104 см⁻¹. В диапазоне 1200-4000 см⁻¹ всегда присутствовали два не-

больших пика в районе $1600-1640\text{ см}^{-1}$ и $2344-2368\text{ см}^{-1}$ и один значительный в районе $3440-3480\text{ см}^{-1}$, которые соответствовали колебаниям гидроксильных групп ОН.

Геометрия кривых ИК-спектров и положение двух основных пиков в районе $1096-1104\text{ см}^{-1}$ и $3440-3480\text{ см}^{-1}$ характерны для различных форм аморфного диоксида кремния.

Таблица 2

Зависимость массы образца АК1b (вес.%) от температуры в ходе термогравиметрического анализа

22.6 ⁰ С	100 ⁰ С	200 ⁰ С	300 ⁰ С	400 ⁰ С	500 ⁰ С	600 ⁰ С	700 ⁰ С	800 ⁰ С	900 ⁰ С	1000 ⁰ С	1100 ⁰ С
100 %	94.65 %	92.81%	92.10%	91.30%	90.58%	90.09%	89.76%	89.49%	89.27%	89.09%	88.61%

Данные термического анализа образца кремнезема АК1b получены на приборе Pyris Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer, в таблице 2 – численные значения ТГ-кривой. Измерения проводились на воздухе, скорость нагрева – $20^{\circ}/\text{мин}$. ДТГ-кривая имеет экстремум при 68°C , что находится в пределах диапазона типичных значений для аморфных кремнезёмов [3].

Измерения коэффициента отражения света поверхностью дисперсного кремнезема в диапазоне длин волн $400,0-760,0\text{ нм}$ 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 $480,0\text{ нм}$ – 0.9402, $500,0\text{ нм}$ – 0.9531, $520,0\text{ нм}$ – 0.95029, $540,0\text{ нм}$ – 0.95394, $560,0\text{ нм}$ – 0.96534, $580,0\text{ нм}$ – 0.96592, $600,0\text{ нм}$ – 0.97425, $620,0\text{ нм}$ – 0.97911, $640,0\text{ нм}$ – 0.97679, $660,0\text{ нм}$ – 0.97182, $680,0\text{ нм}$ – 0.97274, $700,0\text{ нм}$ – 0.98265. Такие значения коэффициента отражения указывают на возможность использования кремнезема в ряде отраслей промышленности, в том числе для производства бумаги.

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. [4]. Полученные экспериментальные кривые относятся к IV-ому типу изотерм адсорбции [4]. 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 [4]. На основе классической теории процессов адсорбции и десорбции [4] 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 .

Характеристики пор образцов дисперсного геотермального кремнезема, полученные адсорбционным методом, приведены в таблице 3. Обозначения в таблице 3 имеют следующий смысл: S_S - площадь, определяемая при одном фиксированном значении давления $P/P_0 = 0.200$; S_{BET} - 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_{BET} - средний диаметр пор, равный $4 \cdot V_S / S_{BET}$; d_A - средний диаметр пор, вычисляемый по значениям объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой адсорбции и равный $4 \cdot V_{AC} / S_{AC}$; d_D - средний диаметр пор, вычисляемый по значениям объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой десорбции и равный $4 \cdot V_{DC} / S_{DC}$.

Таблица 3

Размер, площадь и объем пор образцов кремнезема АК1b

$S_S, \text{ м}^2/\text{Г}$	263.53
$S_{BET}, \text{ м}^2/\text{Г}$	274.64
$S_{MP}, \text{ м}^2/\text{Г}$	26.33
$S_{AC}, \text{ м}^2/\text{Г}$	260.25
$S_{DC}, \text{ м}^2/\text{Г}$	333.52
$V_S, \text{ см}^3/\text{Г}$	0.871
$V_{MP}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0.00827
$V_{AC}, \text{ см}^3/\text{Г}$	1.078
$V_{DC}, \text{ см}^3/\text{Г}$	1.088
$d_{BET}, \text{ нм}$	12.692
$d_A, \text{ нм}$	16.575
$d_D, \text{ нм}$	13.058

Как следует из данных таблицы 3, удельная площадь поверхности образца кремнезема, полученного из раствора скважин Мутновского месторождения, достигает значений $300 \text{ м}^2/\text{г}$,

пористость – 1.1 см³/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). 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.

Зная удельную площадь поверхности кремнезема $S_{\text{ВЕТ}}$ (м²/г) и весовой процент $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ (вес.%) потери массы при термогравиметрическом анализе, можно найти концентрацию $\delta_{\text{ОН}}$ (нм⁻²) силанольных групп в образце кремнезема кремнезема:

$$\delta_{\text{ОН}} = (\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 \cdot 6.02 \cdot 10^3) / (18 \cdot S_{\text{ВЕТ}}) \quad (1)$$

В формуле (1) величина $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ равна потере массы в ходе нагрева при температурах выше граничной температуры T_{BR} , ниже которой потеря массы образца при нагреве происходит за счет удаления с поверхности кремнезема физически адсорбированной воды. При температуре выше T_{BR} масса образца уменьшается за счет конденсации силанольных групп с образованием силоксановых связей.

Таблица 4

Распределение ОН-групп между поверхностью и объемом для образца кремнезема АК1b, осажденного из гидротермального раствора. н.оп.- величина не определялась

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.

Приняв для образца АК1b $S_{\text{ВЕТ}}=300$ м²/г, конечную температуру, при которой происходит полное удаление силанольных групп, равной 1000⁰ С, с учетом данных таблицы 2 мы получили по формуле (1) следующие расчетные значения величины $\delta_{\text{ОН}}$ для разных температур T_{BR} : $T_{\text{BR}} = 200$ ⁰С - $\delta_{\text{ОН}} = 8.29$ нм⁻², 300 ⁰С – 6.71 нм⁻², 400 ⁰С – 4.92 нм⁻², 500 ⁰С – 3.33 нм⁻², 600 ⁰С – 2.23 нм⁻², 700 ⁰С – 1.49 нм⁻², 800 ⁰С – 0.89 нм⁻², 900 ⁰С – 0.40 нм⁻². Согласно модели Киселева-Журавлева [3], предельное значение $\alpha_{\text{ОН}}$ для поверхности насыщенной силанольными группами при 200 ⁰С составляет 4.6-4.9 нм⁻². Если считать, что до температуры 200 ⁰С

происходило удаление физически адсорбированной воды с поверхности кремнезема АК1b, то согласно данным термогравиметрии (табл. 2) и уравнению (1) концентрация адсорбированных молекул H_2O составляет 5.96 нм^{-2} .

Сопоставление значения констант Журавлева с результатами расчета показывает, что кремнезем, осажденный из гидротермального раствора, по-видимому, характеризуется предельной концентрацией α_{OH} силанольных групп, значение которой при 200^0 C равно максимальному значению-константе Киселева-Журавлева - $4.6-4.9 \text{ нм}^{-2}$ [3].

Если принять согласно результатам, полученным в работе [3], что для различных типов кремнезёмов предельное содержание OH-групп на поверхности достигает 4.9 нм^{-2} при температуре 200^0 C и далее уменьшается с ростом температуры, образуя набор физико-химических констант Журавлева α_{OH} , то содержание γ_{OH} внутренних силанольных групп (внутренней воды), отнесенных к единице площади поверхности образца АК1b, можно найти как разность:

$$\gamma_{OH} = \delta_{OH} - \alpha_{OH} \quad (2)$$

Результаты вычислений по уравнению (2) приведены в таблице 4. Они отражают температурную зависимость распределения OH-групп между поверхностью кремнезема АК1b и его объемом.

При температуре 200^0 C в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, содержание поверхностных и внутренних OH-групп сопоставимо. До температуры 400^0 C удаление внутренней воды происходит медленно и значения γ_{OH} снижаются с ростом температуры незначительно. Начиная с температуры 400^0 C этот процесс активизируется: при 600^0 C внутренних OH-групп становится более чем в 2 раза меньше, чем поверхностных. Кривые $\delta_{OH}(T)$ и $\alpha_{OH}(T)$, пересекаются при температуре около 900^0 C , что указывает на существование внутренних OH-групп в кремнеземе АК1b при повышенных температурах. Полное исчезновение объемных OH-групп происходит при температурах $900-1000^0 \text{ C}$, когда концентрация поверхностных OH-групп становится гораздо ниже начальной $4.6-4.9 \text{ нм}^{-2}$.

Список литературы

1. Потапов В.В. Физико-химические процессы при осаждении кремнезема из гидротермального раствора // Теоретические основы химической технологии. 2004. Т.38. № 1. С.77-85.
2. Потапов В.В. Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе // Владивосток: Дальнаука. 2003. 216 С.
3. 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.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // М.: Мир. 1984. 306 с.