

УДК 661.68; 542.05

ФТОРИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В.

ФГБУН «Институт геологии и природопользования» Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Благовещенск, e-mail: vrimk@yandex.ru

Исследованы физико-химические условия особенностей процессов комплексной переработки кремнеземсодержащего сырья. Установлено, что переработка измельченного кварцевого песка происходит в четыре стадии: химическое взаимодействие исходного сырья под действием гидрофторида аммония (NH_4HF_2) при температурах 100–200 °С с образованием порошкообразного спека; термическая обработка полученного спека в температурном интервале 300–500 °С с извлечением гексафторсиликата аммония высокой химической чистоты; синтез наночастиц аморфного кремнезема из водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и аммиачной воды (NH_4OH) при температурах 20–90 °С; восстановление дополнительных реагентов (NH_4HF_2 и NH_4OH). Определено, что условия синтеза влияют на физико-химические свойства аморфного кремнезема и на степень его извлечения. Получены нанодисперсные порошки аморфного кремнезема со средними размерами наночастиц 17–89 нм и удельной поверхностью 92–508 м²/г. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработан эффективный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из доступных и дешевых кварцевых песков.

Ключевые слова: кремнеземсодержащее сырье, фторидная переработка, эффективный метод, наночастицы аморфного кремнезема, полезные компоненты

FLUORIDE METHOD OF PRODUCING OF AMORPHOUS SILICA NANOPARTICLES FROM SILICA CONTAINING RAW MATERIALS

Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V.

Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences,
Blagoveschensk, e-mail: vrimk@yandex.ru

Physico-chemical conditions of various features of the processes of complex processing of silica containing raw materials. It is established that processing of crushed quartz sand passes four stages: chemical interaction of initial stocks with ammonium hydrofluoride (NH_4HF_2) at 100–200 °С with the formation of powdery sinter; thermal treatment of formatted sinter in 300–500 °С temperature range with extraction of ammonium hexafluosilicate $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ of high chemical purity; synthesis of amorphous silica nanoparticles from water solution of ammonium hexafluosilicate and ammonia water (NH_4OH) at 20–90 °С; reducing of additional reagents (NH_4HF_2 and NH_4OH). It is determined that synthesis conditions influence on physico-chemical properties of amorphous silica and on its extraction degree. Nanodispersed powders with 17–89 nm average nanoparticles sizes and 92–508 m²/g specific surface are produced. Curing experimental and theoretical investigations result in the development of effective method of producing of amorphous silica nanoparticles from accessible and inexpensive quartz sinters.

Keywords: silica raw materials, fluoride processing, effective method, nanoparticles of amorphous silica, useful components

Аморфный кремнезем находит широкое применение в отраслях промышленности: строительной, химической, резинотехнической, медицинской, косметической и других и пользуется большим спросом на внутреннем российском рынке и в странах ближнего и дальнего зарубежья. Сырьем для производства аморфного кремнезема могут быть различные минералы и химические вещества. Наиболее распространенным кремнеземсодержащим сырьем являются кварцевые пески, которые содержат небольшое количество вредных примесей. Известные способы получения аморфного кремнезема связаны с использованием сложных многоступенчатых процессов, требующих специфического исходного сырья, применения дорогостоящих реагентов и оборудования [1, 2 и другие].

Цель исследований – разработка эффективного экономически рентабельного метода получения наночастиц аморфного кремнезема с заданными физико-химическими свойствами из доступного и дешевого кремнеземсодержащего сырья – кварцевых песков.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался кварцевый формовочный песок, дробленный до размеров менее 0,01 см, состава (масс. %): SiO_2 – 95,80; Al_2O_3 – 2,26; Fe_2O_3 – 0,17; TiO_2 – 0,23; Na_2O – 0,09; K_2O – 0,97; п.п.п. – 0,40 из Чалганского месторождения кварц-каолин-полевошпатового сырья (Амурская область).

В качестве фторирующего реагента применялся гидрофторид аммония (NH_4HF_2) марки ч.д.а. В нормальных условиях он представляет собой инертное, кристаллическое вещество ромбической структуры,

которое в отличие от других фторирующих реагентов (фтор, фтористый водород, плавиковая кислота), не представляет существенной экологической опасности, но при нагревании он становится более энергичным реагентом, чем газообразный фтор [7]. Гидрофторид аммония плавится при температуре 126,8°C, температура его разложения – 238°C, растворимость в воде – 370 г/см³ при 70°C.

Фторирование кварцевых песков осуществлялось на лабораторной установке специальной конструкции с реактором из никелевого сплава, в котором исходное сырье спекалось с гидрофторидом аммония и полученные смеси термически обрабатывались до получения гексафторсиликата аммония (NH₄)₂SiF₆. Для разделения и сбора летучих продуктов применялся конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали и фторопласта. Поглощение газообразного аммиака происходило в сосуде с водой. Синтез наночастиц аморфного кремнезема проводился в гидролизном аппарате, выполненном из фторопласта. Регенерация NH₄HF₂ осуществлялась в лабораторном выпаривателе-кристаллизаторе.

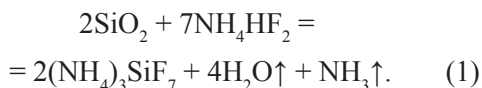
Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронномикроскопическим методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН [5].

Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществлялись с применением приложения Microsoft Excel 2007 и программы, разработанной на основе приложения Microsoft Access 2007. Изображения наночастиц аморфного кремнезема получены с использованием программы NOVA, IMAGE ANALYSIS и приложения Microsoft Windows Paint.

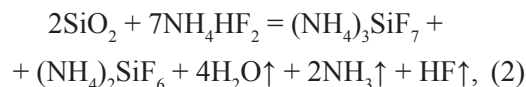
Результаты исследования и их обсуждение

Фторидная переработка кварцевых песков проводилась в четыре этапа. На первом этапе исходное сырье спекалось с NH₄HF₂ при температурах 100–200°C с образованием порошкообразного спека. На втором этапе в результате термообработки полученного спека при температурах 300–500°C сублимировал гексафторсиликат аммония. На третьем этапе проводился синтез наночастиц аморфного кремнезема при температурах 20–90°C путем гидролиза (NH₄)₂SiF₆ под действием аммиачной воды (NH₄OH). На четвертом этапе осуществлялось восстановление дополнительных реагентов – NH₄HF₂ и NH₄OH.

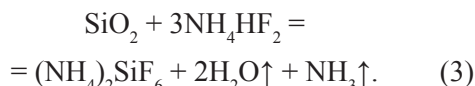
Механизм взаимодействия при спекании кварцевого песка с гидрофторидом аммония следует рассматривать как многоступенчатый. Взаимодействие начинается с образования гептафторсиликата аммония ((NH₄)₃SiF₇) по реакции



Далее при температурах выше 100°C начинается образование гексафторсиликата аммония по реакции



и при температуре 200°C образуется (NH₄)₂SiF₆ по реакции



Термодинамические расчеты показывают, что изменения энергии Гиббса (ΔG) для реакций (1) и (2) при нормальных условиях составляют –39 кДж и –36 кДж соответственно и уменьшаются до –306,1 и –354,5 при 200°C соответственно. Для реакции (3) ΔG при 200°C составляет –49,9 кДж и уменьшается с повышением температуры: ΔG₃₀₀ = –1464,7 кДж.

По данным рентгенофазового, химического и спектрального анализов образовавшийся порошкообразный спек, полученный в восстановительных или инертных условиях при 200°C и времени выдержки 3,5 ч, состоит из (NH₄)₂SiF₆ и примесных компонентов: гексафторалюмината аммония ((NH₄)₃AlF₆), фторидов щелочных металлов (NaF, KF) и других соединений. Пары аммиака и воды взаимодействуют между собой с образованием аммиачной воды (NH₄OH), которая затем поступает на стадию гидролиза гексафторсиликата аммония.

Очистку (NH₄)₂SiF₆ от примесей проводили методом термической обработки, в результате которой происходит сублимация гексафторсиликата аммония, начинающаяся при температуре 204°C и преобладающая при температурах выше 300°C, что согласуется с ранее установленными данными [3]. Процесс характеризуется высокими значениями констант скоростей и низкой энергией активации; температура 500°C является наиболее благоприятной для образования гексафторсиликата аммония, которое происходит за короткие промежутки времени, и через 0,5 ч достигается рассчитанное теоретическое количество этого продукта. Летучий (NH₄)₂SiF₆ улавливался и собирался в конденсаторе. Соединения фторидов Al, Na, K не подвергаются сублимации и остаются в нелетучем осадке.

Электронномикроскопические исследования показывают, что гексафторсиликат аммония состоит из микроразмерных пластинок толщиной менее 100 nm, которые образуют кристаллические агрегаты волокнистой, пирамидальной и дендритивной форм (рис. 1). По данным спектрального анализа (NH₄)₂SiF₆ имеет высокую химиче-

скую чистоту – содержание металлических примесей (Al, Fe, Mn, Mg, Cu) не превышает 10^{-3} – 10^{-5} масс.%. Повторная сублимационная очистка позволяет получить $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с содержанием примесей менее 10^{-6} – 10^{-8} масс.%.

спензии SiO_2 . Повышение концентрации гексафторсиликата аммония выше 33 масс.% ведет к уменьшению выхода конечного продукта и ухудшению его качества. Применяемый температурный интервал 20–90°C обусловлен тем, что повышение температуры

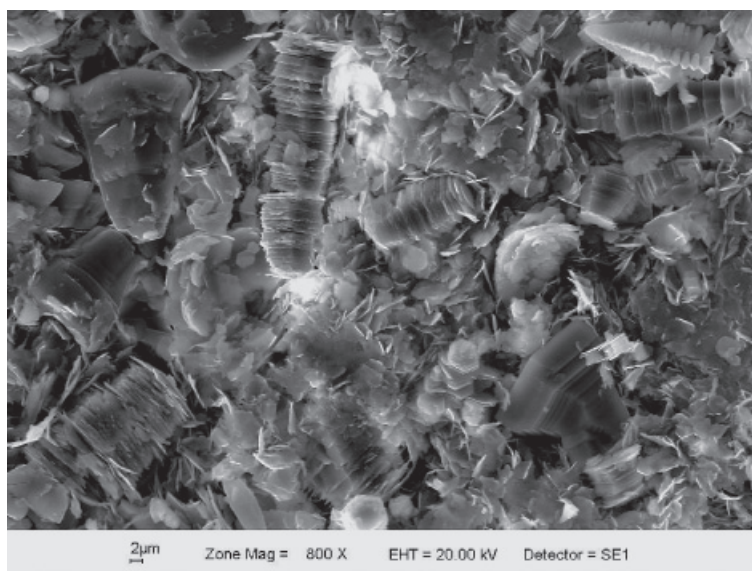
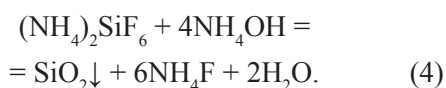


Рис. 1. Кристаллические агрегаты $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, состоящие из микроразмерных пластин

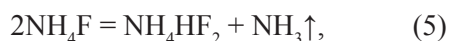
Синтез наночастиц аморфного кремнезема осуществлялся в водном растворе гексафторсиликата аммония концентрацией от 3 до 33 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температурах 20–90°C при взаимодействии с аммиачной водой (25 масс.% NH_3) до образования суспензии при $\text{pH} = 8$ – 9 , которую выдерживали при заданной температуре в течение 0, 5–1, 5 ч.

Гексафторсиликат аммония гидролизуется в воднощелочном растворе по реакции



Реакция (4) происходит при комнатной температуре: $\Delta G_{25} = -48,7$ кДж, а с повышением температуры значения измененной энергии Гиббса увеличиваются: $\Delta G_{100} = -19,1$ кДж.

При выпаривании водного раствора NH_4F кристаллизуется гидрофторид аммония по реакции



который поступает в начало технологического процесса обработки исходного сырья.

Использование растворов гексафторсиликата аммония концентрацией ниже 3 масс.% нецелесообразно, так как способствует образованию труднофильтруемой су-

спензии SiO_2 . Повышение температуры ведет к интенсивному испарению раствора, а при температуре ниже 20°C нет возможности получить продукт необходимого качества. Выдерживание полученной суспензии в течение 1 ч при температурах 20–90°C способствует её стабилизации и значительному улучшению фильтруемости. Затем суспензию отфильтровывают, промывают дистиллированной водой с механическим перемешиванием и осадок на фильтре высушивают до постоянного веса.

На рис. 2 показана зависимость степени извлечения аморфного кремнезема от концентраций исходного водного раствора гексафторсиликата аммония, которая рассчитывалась по формуле

$$a = a_n/a_o, \quad (6)$$

где a_n – масса образовавшегося SiO_2 ; a_o – его теоретическое количество.

Как видно из рис. 2, в разбавленных растворах, близких к идеальным, при концентрации 3 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 80°C достигается максимальное извлечение аморфного кремнезема, равное 92,36 масс.%, которое уменьшается до 71,47 масс.% при концентрации 33 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для аналогичной температуры. При концентрации 3 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и температуре 25°C степень извлечения аморфного кремнезема составляет 82,35 масс.%, и она уменьшается

до 68,53 масс. % с повышением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 20 масс. % для аналогичной температуры. При температуре 25 °С исследование извлечения аморфного кремнезема ограничивалось предельной растворимостью $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, равной 20 масс. %.

распределения количества наночастиц (N) по размерам (D) в зависимости от условий гидролиза (реакция (4)). Наименьшего среднего значения (17 nm) размер наночастиц достигает в условиях синтеза при исходной концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

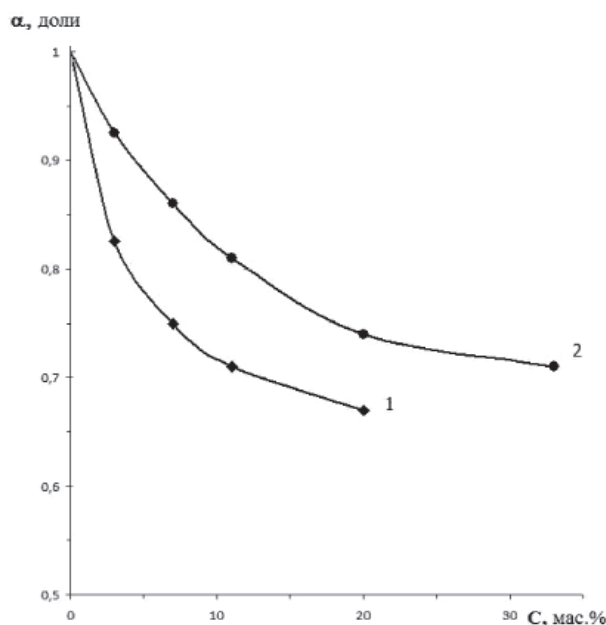


Рис. 2. Зависимость степени извлечения аморфного кремнезема от концентрации исходного раствора гексафторсилката аммония и температуры в (°C): 1 – 25, 2 – 80

Математическая обработка результатов экспериментов проводилась в предположении о том, что массовая степень извлечения аморфного кремнезема зависит от температуры по уравнению Аррениуса [6]:

$$a = a_0 \exp(-E_a/RT), \quad (7)$$

а энергия активации вычислялась по формуле

$$E_a = R \Delta \ln a / \Delta (1/T), \quad (8)$$

для каждой пары точек на рис. 2. Средняя величина E_a составляет 1,6 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции (4) в диффузионной области.

Определение размера наночастиц аморфного кремнезема проводилось на атомно-силовом микроскопе SOLVER R47 (г. Владивосток). Суспензия из наночастиц готовилась на основе изопропилового спирта высокой степени очистки в одноразовой пластиковой емкости. Для нанесения суспензии на подложку из слюды применялась механическая пипетка со сменными носиками, что позволяло избежать смешивания различных наночастиц. Для анализа использовался зонд NSG 03 со стандартным радиусом закругления 10 nm.

На рис. 3 показаны трехмерные изображения групп наночастиц и гистограммы

и температуре 80 °С (рис. 3, б), и наночастицы увеличиваются до средних размеров 61 nm (рис. 3, в) и 89 nm (рис. 3, г) при концентрациях 20 и 33 масс. % соответственно для аналогичной температуры. При концентрации 3 масс. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ понижение температуры синтеза до 25 °С способствует увеличению среднего размера наночастиц до 33 nm (рис. 3, а).

Условия синтеза показали, что изменение значений концентрации исходного водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ от 3 до 33 масс. % и температуры опытов от 25 до 80 °С позволяют контролировать величину удельной поверхности порошков аморфного кремнезема от 92 до 508 м²/г, при этом удельный объем пор увеличивается от 0,096 до 0,225 см³/г.

По данным химического анализа в кремнеземсодержащих порошках обнаружены следы фтора, концентрации воды изменяются в пределах 2,53–7,65 масс. %, потери при прокаливании составляют 3,73–5,76 масс. %, что соответствует ранее полученным данным [4]. Спектральный анализ порошков аморфного кремнезема подтверждает наличие в них минимального количества примесей (менее 10⁻⁴ масс. %); на дифрактограм-

мах наблюдается рентгеноаморфное гало с отсутствием кристаллических фаз.

Заклучение

Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлено, что фторидная переработка кремнеземсодержащего сырья происходит при температурах 20–500 °С с образованием порошкообразного спека, получением гексафторсиликата аммония, синтезом наночастиц аморфного кремнезёма и восстановлением дополнительных реагентов. Выявлено, что условия синтеза определяют физико-химические

свойства аморфного кремнезема и степень его извлечения. Определена зависимость размера наночастиц аморфного кремнезема и площади удельной поверхности порошка от концентрации раствора гексафторсиликата аммония и температуры, при которой происходила гидролизация. В результате проведенных исследований разработан экономически рентабельный и экологически безопасный фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из доступных и дешевых кварцевых песков с практически полной регенерацией гидрофторида аммония и аммиачной воды.

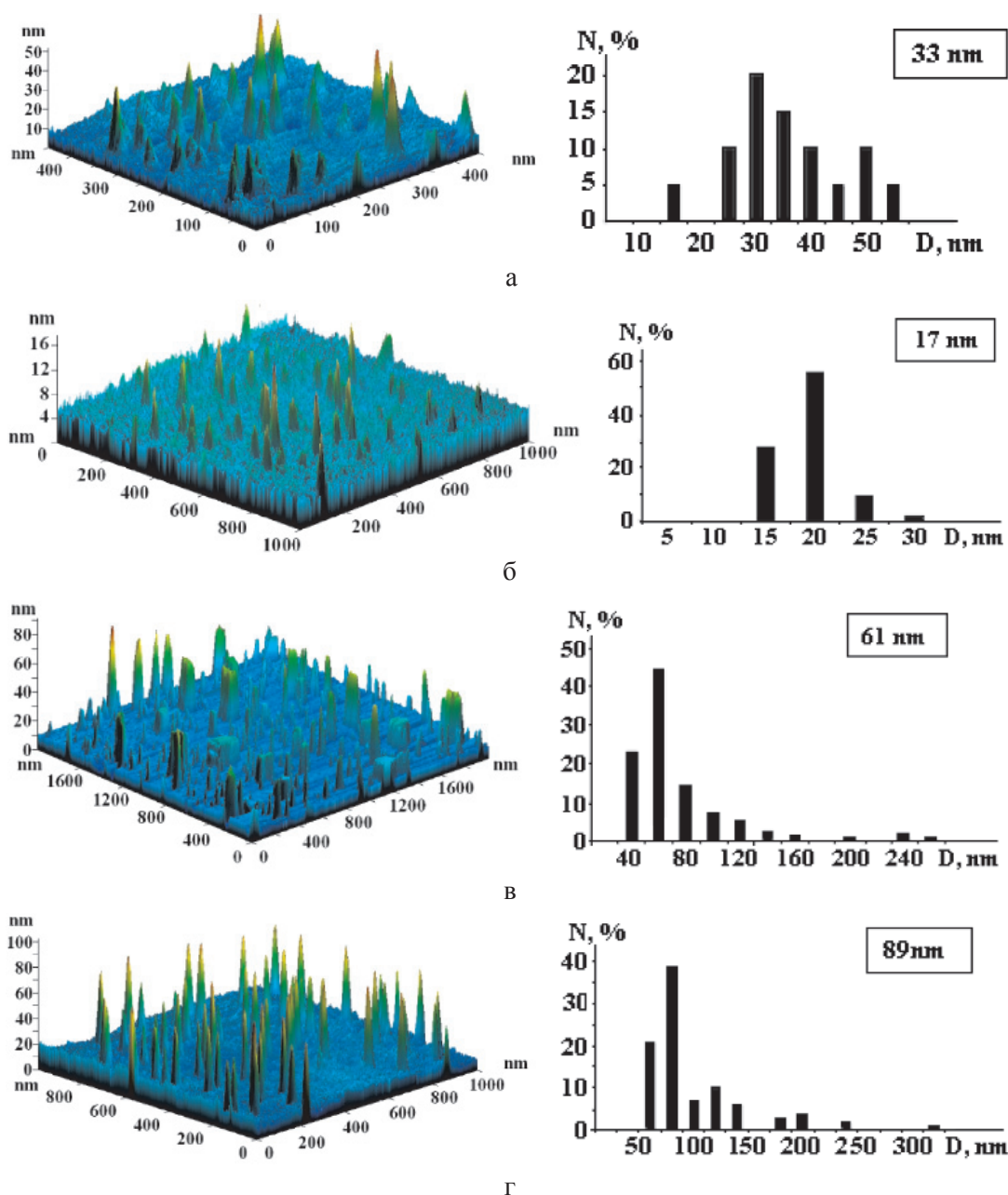


Рис. 3. Трехмерные изображения групп наночастиц в различных образцах и гистограммы распределения количества наночастиц по размерам в этих образцах

Список литературы

1. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федоричева Г.А. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи // Патент РФ № 2061656, 10.06.1996. Бюл. № 16.

2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: МХТИ, 1990. – 162 с.

3. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Гиренко И.В. Изучение процессов фторидной переработки кремнеземсодержащего сырья // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. Вып. 3. – С. 353–358.

4. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Синтез и свойства наночастиц аморфного SiO₂ // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 423–428.

5. Римкевич В.С., Еранская Т.Ю., Леонтьев М.А., Гиренко И.В. Разработка фторидного гидрохимического метода обогащения каолиновых концентратов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. Ч. 9. – С. 2023–2027.

6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Химия, 1999. – 528 с.

7. Химическая технология неорганических веществ / под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 534 с.

References

1. Zemnuhova L.A., Sergienko V.I., Kagan V.S., Fedoricheva G.A. Sposob polucheniya amorfnoho dioksida kremnija iz risovoj sheluhi // Patent RF no. 2061656, 10.06.1996. Bjul. no. 16.

2. Rakov Je. G. Himija i tehnologija neorganicheskih fluoridov. M.: MHTI, 1990. 162 p.

3. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovickij Ju.N., Girenko I.V. Izuchenie processov fluoridnoj pererabotki kremnezem-soderzhashhego syrja // Zhurnal prikladnoj himii. 2011. T. 84. Vyp. 3. pp. 353–358.

4. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V. Sintez i svojstva nanochastich amorfnoho SiO₂ // Neorganicheskie materialy. 2012. T. 48, no. 4. pp. 423–428.

5. Rimkevich V. S., Eranskaja T.Ju., Leontev M.A., Girenko I.V. Razrabotka fluoridnogo gidrohimicheskogo metoda obogashhenija kaolinovykh koncentratov // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 9. Ch. 9. pp. 2023–2027.

6. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaja himija. M.: Himija, 1999. 528 p.

7. Himicheskaja tehnologija neorganicheskih veshhestv / pod red. T.G. Ahmetova. M.: Vysshaja shkola, 2002. 534 p.

Рецензенты:

Сорокин А.П., д.г.-м.н., профессор, председатель, ФГБУН «Амурский научный центр» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Благовещенск;

Остапенко Н.С., д.г.-м.н., доцент, заведующий лабораторией, ФГБУН «Институт геологии и природопользования» Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Благовещенск.