

УДК 546.284'161—32

А. Н. МУРАШКЕВИЧ, И. М. ЖАРСКИЙ

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНЕЗЕМОВ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ФТОРОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ АММОНИЙНОЙ СОЛИ

Ранее нами было показано, что, изменяя начальные условия осаждения (состав и температуру раствора фторокремневой кислоты или ее аммонийной соли, рН дисперсионной среды, гидродинамику смешения [1]), а также используя различные технологические приемы (введение раствора фторида аммония изолированным потоком в пульпу осажденного кремнезема [2], двухстадийное осаждение кремнезема с многократным эжекторным диспергированием образующей дисперсной фазы [3]), можно целенаправленно изменять свойства продукта, максимально приближая их к лучшим характеристикам кремнеземов-наполнителей, получаемых из растворов щелочных силикатов. В литературе и промышленной практике структурные характеристики дисперсных кремнеземов, получаемых из фторосодержащих дисперсионных сред, ограничены лишь сведениями о величинах удельной поверхности и насыпной плотности. Что же касается свойств промежуточных дисперсных фаз, то отмечается общая тенденция уменьшения скорости фильтрации и промывки диоксида кремния с возрастанием его дисперсности, позитивное влияние повышения температуры дисперсной системы на скорость разделительного цикла, а также уменьшение удельного сопротивления влажного осадка SiO_2 потоку промывной воды при разделении дисперсных систем с низкой концентрацией дисперсной фазы (< 2—3%) [4]. Известно [5], что скорость фильтрации и промывки пористых осадков определяется комплексом гидродинамических и физико-химических факторов.

Представлялось актуальным всестороннее исследование структурных свойств дисперсных кремнеземов, осаждаемых из растворов фторокремневой кислоты, и оценка их взаимосвязи с фильтрационными характеристиками данных продуктов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучали продукты, получаемые одностадийным способом при эжекторном смешении растворов фторокремневой кислоты и аммиака [1] (далее этот кремнезем и способ получения обозначен символом *A*); по способу, характерной особенностью которого является изолированное введение раствора фторида аммония в поток суспензии после эжекторного смешения растворов (*B*) [2]; двухстадийным способом при четырехкратном эжекторном диспергировании суспензии (*B*) [3]. Исследовали продукт после первой (B_1) и второй (B_2) стадий процесса. Коэффициент фильтрации осадков на этапе промывки оценивали согласно [6], влажность — по потерям массы при сушке в неподвижном слое при 120 ± 10 °С, насыпную плотность высушенного продукта и величину внешней удельной поверхности — согласно [7]. Величину общей удельной поверхности, объем пор и распределение их по размерам рассчитывали по данным адсорбционных измерений, выполненных с помощью адсорбционного автоматического комплекса ASAP 2000, адсорбентом служил азот. Форму и размер первичных частиц SiO_2 изучали методом электронной микроскопии (микроскоп УЭМВ-100К и метод углеродных реплик аналогично [8]). Размеры вторичных агрегатов оценивали методами оптической микроскопии [9] и гранулометрии с помощью лазерного дифракционного анализатора (Fritsch Particle Sizer, Analysette 20) после предварительного диспергирования суспензий порошков, микрорельеф агрегатов частиц наблюдали с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп РЭМ-100). Для всех трех способов условия получения диоксида кремния существенно различались. Некоторые исходные параметры (состав и природа растворов, геометрия эжекторного смесителя и приемника) оставались постоянными. Для обеспечения полноценного выхода продукта 25%-ную аммиачную воду брали с 15%-ным избытком от стехиометрического количества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице даны некоторые начальные условия осаждения диоксида кремния методами *A* — *B* и результаты исследования отдельных структурных свойств дисперсной фазы во влажном и сухом состоянии, а на рис. 1, 3 представлены результаты адсорбционных измерений и их обработки методом БЭТ, на рис. 2 — результаты микроскопических исследований осадков.

Влияние начальных условий гидролиза ФКК на структурные характеристики получаемого продукта

Условия получения				Размер частиц основной фракции, мкм	Содержание, %	Размер частиц мелкой фракции, мкм	Содержание, %	Размер фракций, мкм	Содержание, %	$S, \text{ м}^2/\text{г}$		Насыпная плотность, г/л	$K_d \cdot 10^5, \text{ см}^3/\text{с}$	Влажность продукта, %	Кажущаяся плотность влажного продукта, т/см ³
номер проб	метод получения	T кислоты, °C	NH_3 на I стадии, %							адсорбат фенол	адсорбат азот				
1	<i>A</i>	30	100	17,2—88,0	75,3	$\leq 9,5$	10,5	—	—	201	246	245	0,15	91,2	—
1*	<i>A</i>	30	100	8,4—27,8	43,8	$\leq 7,3$	37,0	$\leq 1,9$	18,5	—	—	—	0,15	—	1,13
2	<i>B</i>	30	100	17,0—85,9	72,5	$\leq 9,4$	11,9	—	—	180	—	187	0,29	90,0	—
2*	<i>B</i>	30	100	12,3—51,1	65,8	$\leq 10,7$	27,0	$\leq 2,2$	8,4	—	—	—	0,29	—	0,97
3	<i>B</i>	55	100	9,5—65,8	77,5	$\leq 8,2$	16,7	—	—	172	178	188	0,51	89,6	—
3*	<i>B</i>	55	100	10,9—55,0	66,7	$\leq 9,4$	27,0	$\leq 1,9$	7,8	—	—	—	0,51	—	0,99
4	<i>B</i> ₂	20	60	13,1—78,3	71,6	$\leq 9,8$	19,2	—	—	188	—	147	1,18	85,4	—
4*	<i>B</i> ₂	20	60	8,4—43,0	71,4	$\leq 7,2$	19,7	$\leq 1,9$	5,0	—	—	—	1,18	—	0,94
5	<i>B</i> ₂	25	60	11,4—58,5	74,9	$\leq 9,5$	18,9	—	—	144	163	114	1,47	84,4	—
5*	<i>B</i> ₂	25	60	7,4—32,9	69,2	$\leq 6,4$	24,2	$\leq 2,0$	9,7	—	—	—	1,47	—	0,86
6	<i>B</i> ₂	25	50	10,9—75,1	78,8	$\leq 9,5$	17,7	—	—	143	—	99	1,41	83,6	—
6*	<i>B</i> ₂	25	50	7,9—47,5	74,1	$\leq 6,8$	22,8	$\leq 2,1$	5,7	—	—	—	1,41	—	0,88
7	<i>B</i> ₁	25	50	50,0—164,4	74,0	$\leq 7,2$	3,8	—	—	224	281	224	0,57	91,9	—
7*	<i>B</i> ₁	25	50	30,0—72,8	64,7	$\leq 7,9$	11,2	$\leq 1,8$	2,3	—	—	—	0,57	—	1,15
8	<i>B</i> ₂	25	60	8,1—45,6	77,1	$\leq 8,1$	16,8	—	—	141	172	101	2,13	85,6	—
8*	<i>B</i> ₂	25	60	7,2—32,0	68,2	$\leq 7,2$	21,7	$\leq 1,9$	6,3	—	—	—	2,13	—	0,95
9	<i>B</i> ₁	25	60	29,4—84,2	67,1	$\leq 9,1$	9,3	—	—	232	—	—	0,26	91,9	1,20
9a	<i>B</i> ₂	25	60	10,7—43,3	64,4	$\leq 9,3$	25,6	—	—	157	—	—	3,0	82,0	0,83

* Приведен гранулометрический состав влажного продукта.
Концентрация ФКК — 20,0 % в пересчете на H_2SiF_6 , в опыте 8—15,2 % H_2SiF_6 .

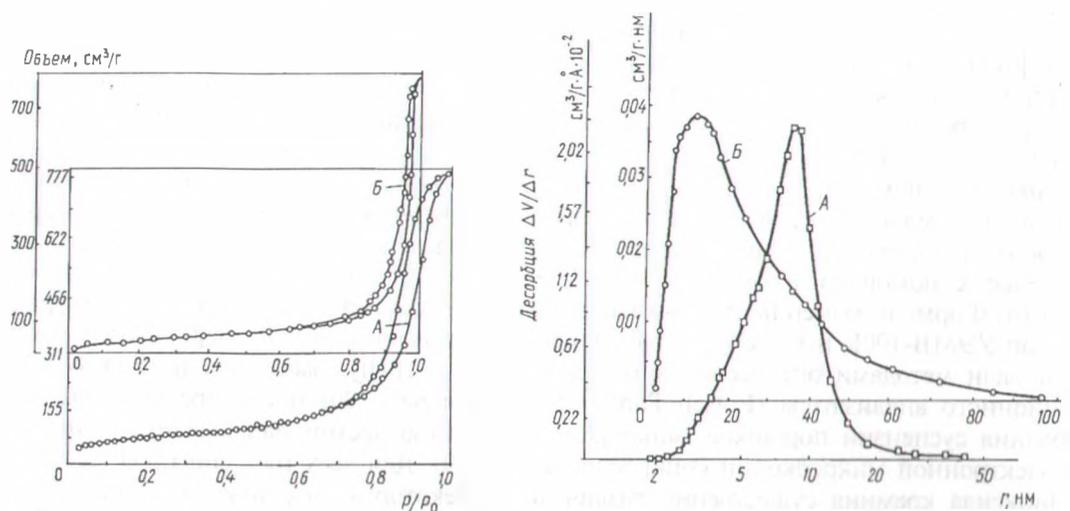


Рис. 1. Изотермы адсорбции — десорбции азота и кривые распределения объема пор по их радиусам для образцов кремнезема, полученного методами *A* и *B*

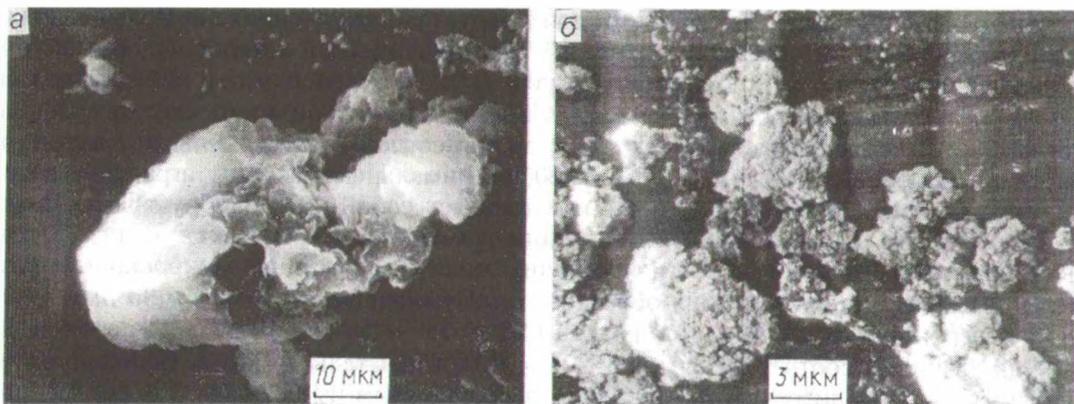


Рис. 2. Результаты исследования методом растровой электронной микроскопии кремнезема, полученного на первом (а) и втором этапах (б) метода В

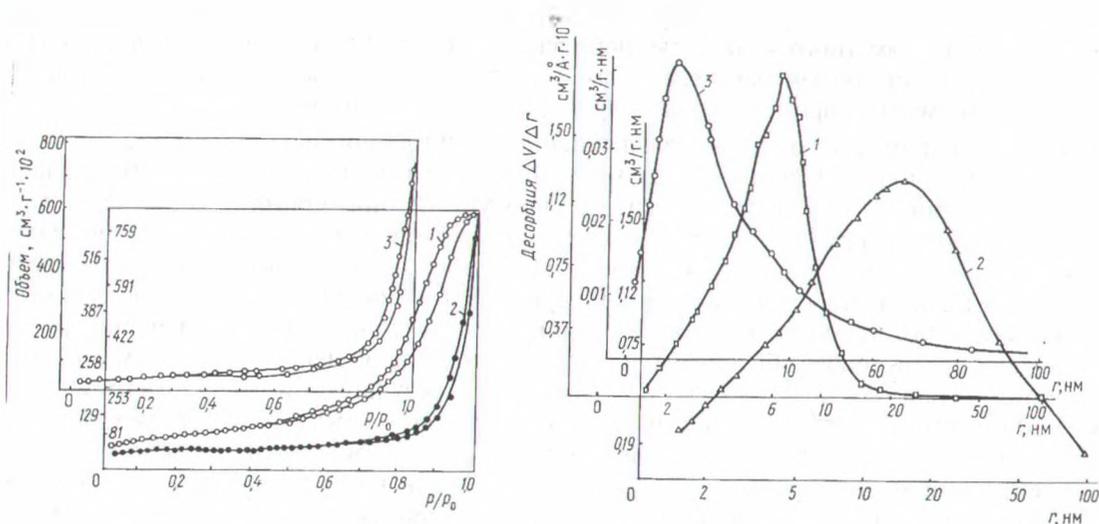


Рис. 3. Изотермы адсорбции — десорбции азота и кривые распределения объема пор по радиусам для образцов кремнезема, полученного методом В: 1 — первая стадия; 2, 3 — вторая стадия

Как видно из таблицы, вариация начальных условий гидролиза фторокомплексов кремния и формирования дисперсной фазы методами А — В позволяет получить высокодисперсный продукт с удельной поверхностью 160—240 м²/г. Подтвердилась установленная нами ранее [1—3] тенденция существенного снижения насыпной плотности высушенного продукта при переходе от способа А к способу В и увеличение (на порядок) коэффициента фильтрации влажного продукта. Следует отметить, что при развитой поверхности промежуточного продукта в способе В ($S_{уд} = 200\text{—}260$ м²/г) $K_{ф}$ составляет $(0,26\text{—}0,57) \cdot 10^{-5}$ см/с. Фильтрационные характеристики продукта А заметно ниже при равной удельной поверхности. Видимо, концентрация дисперсной фазы в дисперсионной среде (по способу В₁ она \approx в 2 раза ниже, чем по способу А) тесно взаимосвязана с фильтрационными характеристиками продукта. Продукт, получаемый по способу В, характерной особенностью которого по сравнению со способом А является повышенное содержание электролита (NH₄F) в дисперсионной среде, по величине удельной поверхности, насыпной плотности и фильтрационным характеристикам занимает промежуточное положение между продуктами А и В, приближаясь к продукту А по влажности и величине кажущейся плотности. Кроме того, продукт В имеет более высокий (2—3 раза) коэффициент фильтрации и более низкую насыпную плотность по сравнению с продуктом А.

Поскольку фильтрация и промывка дисперсных фаз в значительной степени определяется гидродинамическими факторами, проанализируем результаты исследования структурных свойств продуктов А и В. Как видно из таблицы, размеры вторичных агрегатов частиц высушенных продуктов А и В близки, в то же время подобное исследование влажных продуктов

свидетельствует об их заметном различии: для продукта *A* зафиксировано более высокое содержание мелкой фракции размером менее 1,9 мкм. Оптический микроскоп, согласно своей разрешающей способности, позволял наблюдать агрегаты размерами от 20 мкм и выше, а РЭМ-100 — агрегаты размером $\geq 0,150$ мкм. Данные оптической микроскопии (зафиксированы агрегаты ≤ 100 мкм) сухого продукта *A* хорошо согласуются с данными гранулометрии (см. таблицу, проба 1). По данным РЭМ-100, минимальные размеры агрегатов составили 0,15—5 мкм, по микрорельефу продукт *A* представляет собой гелеподобную высокогидратированную фазу, что хорошо коррелирует с оценками влажности и кажущейся плотности влажного продукта. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, размеры первичных элементов структуры для образцов *A* и *B* близки и равны ≈ 25 —30 нм. С учетом удельной поверхности исследуемых образцов ($S_{уд} = 160$ —180 м²/г) размеры первичных частиц должны были бы соответствовать ≈ 13 —16 нм. Следовательно, нами зафиксированы небольшие агрегаты первичных частиц. Согласно адсорбционным измерениям (см. рис. 1), продукт *A* имеет изотерму сорбции, относящуюся к IV типу изотерм физической сорбции по международной классификации ИЮПАК для мезопористой структуры. Характер изотермы для продукта *B* позволяет интерпретировать поры как промежутки между элементами твердой фазы осажденного кремнезема. Преобладающий радиус пор для продукта *B* в 2 раза выше по сравнению с продуктом *A* при наличии заметного количества пор радиусом более 10 нм. Сопоставляя данные электронной микроскопии по размерам первичных агрегатов, можно отметить, что для образца *B* они сопоставимы с размерами промежутков между вторичными агрегатами.

Поскольку наиболее существенное улучшение фильтрационных характеристик продукта при сохранении свойств усиливающего наполнителя получено двухстадийным смешением исходных растворов в эжекторном смесителе (продукт *B*), предпринята попытка всестороннего исследования свойств дисперсной системы на первой и второй стадиях этого способа. Как показано нами ранее [3] и подтверждено настоящим исследованием, величина удельной поверхности, K_f , насыпная плотность промежуточного и конечного продуктов существенно различны. Замечено, что влажный промежуточный продукт *B*₁ труднее диспергируется (даже в условиях ультразвуковой обработки) и размер агрегатов у него, по данным оптической микроскопии, выше ($r = 40$ —300 мкм) по сравнению с результатами гранулометрии ($r = 30$ —73 мкм). Для сухих проб продуктов *B*₁ и *B*₂ соответствие между результатами оптической микроскопии и гранулометрии лучше. Несмотря на это обстоятельство, можно отметить явное различие в размерах агрегатов продуктов *B*₁ и *B*₂ как во влажном, так и в сухом виде. После первой стадии получен высокогидратированный продукт влажностью $\approx 92\%$, имеющий размер вторичных агрегатов почти в 2 раза выше по сравнению с конечным продуктом. Такое же соотношение в размерах вторичных агрегатов установлено и для высушенных проб продуктов *B*₁ и *B*₂ (см. таблицу). Это достаточно логично согласуется с изменением насыпной плотности осадка обеих стадий. Более крупные и труднее диспергируемые во влажном состоянии агрегаты в процессе сушки подвергаются большей усадке и поэтому хуже измельчаются при механическом воздействии. В результате это приводит к получению продукта с большей насыпной плотностью на первой стадии по сравнению с конечным осадком.

Об эволюции вторичной структуры осажденного продукта после первой и второй стадий процесса можно судить по данным растровой электронной микроскопии (см. рис. 2). Очевидна объемная и рыхлая структура агрегатов конечного продукта и более однородная гелеподобная структура продукта после первой стадии. Данные просвечивающей электронной микроскопии для продукта *B* дают близкие продуктам *A* и *B* размеры минимальных первичных агрегатов (≈ 24 нм).

Результаты адсорбционных исследований продуктов *B*₁ и *B*₂ (рис. 3) также свидетельствуют о заметном различии их структурных параметров. Характерной особенностью продукта первой стадии является его более высокая удельная поверхность ($S_{уд} = 260$ —280 м²/г), преобладающий радиус пор ≤ 7 —9 нм при наличии более мелких пор. Величина $S_{уд}$ для конечного продукта составляет 140—160 м²/г, а преобладающий радиус пор $r \approx 12$ —14,5 нм при наличии заметного количества более крупных мезопор $r \approx 15$ —30 нм. Изотермы адсорбции азота для конечного продукта аналогичны изотермам для продукта *B*. Следовательно, и здесь поры представляют собой промежутки между вторичными агрегатами частиц.

Сопоставляя полученные данные по исследованию структурных свойств промежуточного и конечного продуктов двухстадийного процесса и их фильтрационные характеристики, можно отметить существующее, на первый взгляд, противоречие между параметрами вторич-

ной структуры и проницаемостью осадков потоку промывной жидкости: продукт B_1 , имеющий большие размеры агрегатов, обладает в 5—10 раз меньшим $K_{\text{ф}}$. Однако, видимо, следует учитывать, что процесс фильтрации и промывки высокодисперсных гидратированных осадков может в большей мере определяться особенностями поверхностных явлений на границе раздела дисперсная фаза — дисперсионная среда. Известно [10], что ДЭС у поверхности частиц осадка является причиной возрастания его удельного сопротивления за счет увеличения «электровязкости» дисперсионной среды. В кислой среде толщина ДЭС может достигать 10—100 нм, а в щелочной области рН с повышением концентрации электролита толщина ДЭС уменьшается. При четырехкратном эжекторном диспергировании суспензии в двухстадийном способе B вполне вероятно нарушение структуры ДЭС. В связи с этим можно полагать, что эффективное сечение пор промежуточного продукта будет существенно меньше, чем у конечного, и с точки зрения гидравлического сопротивления структура конечного продукта представляется нам более открытой. Известно, что проницаемость дисперсной фазы по отношению к дисперсионной среде зависит от способности последней смачивать поверхность частиц или их агрегатов. Учитывая данные по влагоемкости и кажущейся плотности (во влажном состоянии) промежуточного и конечного продуктов двухстадийного метода B , другим возможным объяснением улучшения фильтрационных свойств осадка может являться предположение о том, что при многократном протекании суспензии через эжекторный смеситель из-за адсорбции воздуха поверхностью агрегатов происходит ослабление сцепления дисперсионной жидкости с поверхностью дисперсной фазы. Другими словами, реализуется эффект проскальзывания [11], следствием которого является увеличение скорости течения жидкости сквозь капиллярно-пористое тело и соответственно $K_{\text{ф}}$. В пользу этого предположения свидетельствуют данные об изменении свойств промежуточного продукта, который пропускали через систему двух эжекторных смесителей [3]. Влажность осадка при этом уменьшилась с 95,4 до 91,5%, $K_{\text{ф}}$ увеличился в 2,5 раза при незначительном изменении удельной поверхности, кажущаяся плотность влажного продукта после повторного эжектирования снизилась в 2 раза.

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. С помощью комплекса физико-химических методов изучены свойства диоксида кремния, получаемого аммонолизом фторокомплексов кремния в водной среде. Показано, что одностадийное эжекторное смешение исходных компонентов обеспечивает образование достаточно мелких первичных частиц SiO_2 ($d \approx 10\text{--}12$ нм), которые при дальнейшей коагуляции формируются в агрегаты невысокой прочности, промежутки между которыми дают развитую систему мезопор $r \leq 7\text{--}9$ нм и $V_{\text{пор}} \approx 1$ см³/г. Гелеподобный осадок с невысоким $K_{\text{ф}}$, равным $(0,1\text{--}0,3) \cdot 10^{-5}$ см/с, при сушке подвергается сильной усадке. Конечный продукт имеет $S_{\text{уд}} = 180 \pm 40$ м²/г, насыпную плотность 200 ± 30 г/л.

2. Установлено, что изменением состава дисперсионной среды на завершающих этапах структурообразования дисперсной системы можно целенаправленно регулировать ее конечные свойства. Так, например, введение раствора фторида аммония в поток нейтрализованной суспензии после эжекторного смешения приводит к упрочнению агрегатов частиц SiO_2 , увеличению зазоров между ними до $\approx 15\text{--}17$ нм. В результате достигается улучшение фильтрационных свойств ($K_{\text{ф}} = 0,45\text{--}0,7 \cdot 10^{-5}$ см/с), диспергируемости после сушки и, как следствие, снижение насыпной плотности продукта до 150 ± 20 г/л.

3. На первом этапе двухстадийного эжекторного гидролиза фторокремневых растворов образуется высокодисперсный продукт ($S_{\text{уд}} = 200\text{--}260$ м²/г), имеющий развитую систему мезопор $r \leq 6\text{--}7$ нм, во влажном состоянии представляющий собой гелеподобный трудно-фильтрующийся осадок ($K_{\text{ф}} = 0,25\text{--}0,5 \cdot 10^{-5}$ см/с). На второй стадии протекают преимущественно процессы коагуляции и агрегации первичных частиц и упрочнение агрегатов, о чем свидетельствует уменьшение удельной поверхности и насыпной плотности продукта \approx в 1,5 раза, а многократное эжектирование суспензии обеспечивает реализацию эффекта проскальзывания. В результате гидравлическое сопротивление осадка снижается при фильтрации и отмывке в 5—10 раз ($K_{\text{ф}} = 2\text{--}4 \cdot 10^{-5}$ см/с). Анализ свойств диоксида кремния, получаемого двухстадийным эжекторным смешением исходных компонентов (развитая поверхность $S_{\text{уд}} = 140\text{--}180$ м²/г, невысокая насыпная плотность — 110—140 г/л, а также высокая степень гидроксидирования), свидетельствует о том, что данный продукт в наибольшей мере соответствует требованиям, предъявляемым к усиливающим наполнителям. Усложнение способа получения в связи с необходимостью проведения процесса в два этапа компенсируется существенным улучшением фильтрационных свойств продукта.

Выражаем глубокую благодарность профессору, доктору W. Vogelsberger, доктору J. Sonnefeld (Йенский университет им. Ф. Шиллера, Германия) за организацию и проведение адсорбционных измерений некоторых образцов, а также В. И. Полойко и Л. В. Белякову за помощь в работе.

Summary

Structure properties of silica deposited from solutions of fluorosilicic acid and its ammonium salt have been studied using a laser particle sizer as well as optical and electron microscopy and grading analysis. Improved filtration characteristics of wet precipitates deal with structure parameters changing of the solid phase and its surface properties.

Литература

1. Мурашкевич А. Н., Громова И. Н., Жарский И. М. // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 6. С. 913—920.
2. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния: А. с. 1641773:МКИ³ С01В^{33/18}.
3. Пат. 2019506 Россия.
4. Громова И. Н. Исследование и разработка технологии высокодисперсного диоксида кремния из концентрированных кремнефторсодержащих растворов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1989.
5. Жужиков В. А. Фильтрование. М., 1980.
6. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. М., 1980.
7. ГОСТ 18307—81. Белая сажа. Технические условия.
8. Леонтьев Б. А., Лукьянович В. М. // ЖФХ. 1958. Т. 32. С. 1922.
9. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М., 1979.
10. Чурев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М., 1990.
11. Сулейманов Б. А. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59, № 6. С. 807—811.

*Белорусский государственный технологический
университет*

*Поступила в редакцию
03.03.98*