

Ю.О. Веляев
(СевГУ, Севастополь)

Д.В. Майоров
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты)

И.Б. Кометиани, Т.Н. Кудрявцева
(КГУ, Курск)

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ АЭРОГЕЛЕЛЕЙ ИЗ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Быстрое развитие современной техники и промышленности ставит перед наукой задачи по получению новых инновационных материалов. Одним из таких современных материалов, безусловно являются аэрогели, которые обладают рядом уникальных характеристик, в частности это отличные диэлектрические и термоизоляционные свойства [1]. Кроме того, обладая высокой пористостью и удельной поверхностью они могут выступать в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов. На сегодняшний день получен достаточно широкий ассортимент аэрогелей на основе как неорганических материалов, так и органических, что обусловлено различным назначением, целевыми свойствами и большой востребованностью получаемых материалов.

Аэрогели получают в основном из реактивного сырья с применением элементарноорганических соединений в качестве одного из исходных реагентов. При этом в литературе нет упоминания возможности получения кремниевых аэрогелей напрямую из природного минерального сырья, что сделало бы их синтез значительно более экологически безопасным и экспрессным.

Исходным сырьём для получения аэрогелей может быть нефелиновый концентрат, который добывается в промышленных масштабах в Мурманской области (РФ). Он состоит приблизительно на 80% из нефелина – каркасного алюмосиликата. Особенностью нефелина является то, что он разлагается даже разбавленными неорганическими и некоторыми органическими кислотами уже при комнатных условиях, при этом в раствор переходит мономерная кремниевая кислота и соли металлов, входящих в состав минерала. Образующаяся кремнекислота с течением времени полимеризуется по реакции поликонденсации, превращаясь в кремнегель, который, в

случае вскрытия нефелина водными растворами кислот, постепенно высыхает и растрескивается [2].

Целью данной работы являлось получение кремниевого аэрогеля из нефелинового концентрата на основе его сернокислотного разложения. Для достижения поставленной цели было необходимо решить проблему растрескивания и стабилизации образующегося геля кремниевой кислоты, а также его очистки от других продуктов разложения нефелинового концентрата. Чтобы добиться желаемого результата нами было принято решение заменить растворитель, а именно H_2O , на этиловый спирт. Таким образом для разложения нефелинового концентрата нами использовались растворы серной кислоты в этиловом спирте. При этом в качестве исходного сырья использовался стандартный нефелиновый концентрат содержащий, мас. %: Al_2O_3 – 28.48 (Al_2O_3 кислоторастворимый – 25.72); Na_2O – 14.25; K_2O – 7.24; Fe_2O_3 – 3.74; SiO_2 – 43.3, предоставленный ОАО «Апатит», г. Апатиты. Для получения кремнийсодержащего геля навеска нефелина загружалась в химический реактор, куда добавлялся этиловый спирт ($0,789 \text{ г/см}^3$), в количестве необходимом для разбавления концентрированной серной кислоты ($1,83 \text{ г/ см}^3$) до концентрации 15%. Серная кислота бралась с учётом 90% расхода от стехиометрически необходимого количества, взятого на разложение кислоторастворимой части нефелинового концентрата. Разложение проводилось в течении 10 минут при постоянном перемешивании. По окончании разложения на водоструйном насосе отделялась кислотонерастворимая часть, а фильтрат выдерживался в течении трёх дней, с целью полного осаждения сульфатов алюминия, натрия и калия, которые практически не растворяются в этиловом спирте, в отличие от воды. Через три дня отфильтровывались все осажённые соли, а оставшаяся кремнезёмсодержащая часть фильтрата подвергалась выдерживанию в течении одной недели. Важно отметить, что выдерживание проводилось в открытом химическом реакторе, при этом этиловый спирт, с течением времени, испарялся. Через неделю образовывался стабильный кремнезёмсодержащий гель, который не растрескивается и практически более не уседал (образец - АСР). Также был получен второй образец геля, который отличался неполным отделением выпадающих солей. Фильтрация от них была произведена через сутки, а все оставшиеся осаждающиеся соли застыли в структуре геля (образец - АСМ). При этом АСР был достаточно прозрачен, в отличие от мутного АСМ. Далее полученные гели извлекались и подвергались отмывке этиловым спиртом.

Отмытые от серной кислоты кремнегели, подвергались сверхкритической сушке в атмосфере углекислого газа, что стало

возможным благодаря сотрудникам лаборатории новых синтетических методов ИФАВ РАН.

В результате сверхкритической сушки двух образцов геля, были получены стабильные аэрогелевые образцы. Результаты изучения морфологии синтезированных образцов, которые были получены благодаря сотрудникам ИОНХ РАН, приведены на рисунке 1, из которого видно, что полученные аэрогели имеют характерную высокопористую структуру (рисунок 1.а). Причём размер пор в основном меньше 100 нм (рисунок 1.б), а кремниевый каркас имеет толщину не более 10-20 нм. Особый интерес представляет внешний вид пластинок, присутствующих в образце АСМ (рисунок 1.в). Они имеют гладкую структуру и стабильную толщину порядка 1 мкм, при этом на сломе пластинки оказываются пористыми, с порами порядка 100-150 нм (рисунок 1.г). По всей видимости эти пластинки являются выкристаллизовавшейся формой солей алюминия и натрия, что следует из данных РСМА, которые показываются присутствие в спектре АСМ характеристических пиков алюминия, натрия и серы (таблица 1). В то же время спектр АСР показывает наличие только лишь кремния и кислорода, что говорит о высокой степени чистоты получаемого кремниевого аэрогеля. Фоновое присутствие углерода является следствием влияния углеродного скотча, которым крепятся образцы на предметный столик.

Таблица 1. Усреднённые данные РСМА для нефелиновых аэрогелей.

Элемент, масс %	C	O	Na	Al	Si	S
Образец						
АСМ	10.66	68.42	0.04	4.86	8.64	7.38
АСР	18.81	61.08	-	-	20.11	-

Структурно-поверхностные свойства полученных из нефелина аэрогелей представлены в таблице 2. Как показали исследования, полученные аэрогели обладают большой удельной поверхностью. Однако, введение солей, выделенных при разложении нефелина, снижает как удельную поверхность, так и удельный объём пор получаемых образцов.

Таблица 2. Структурно-поверхностные свойства нефелиновых аэрогелей.

Образец	АСР	АСМ
Параметр		
Удельная поверхность, м ² /г	843, 62	503,99
Удельный объём пор, см ³ /г	0,396	0,237
Средний размер пор, нм	1,870	1,870

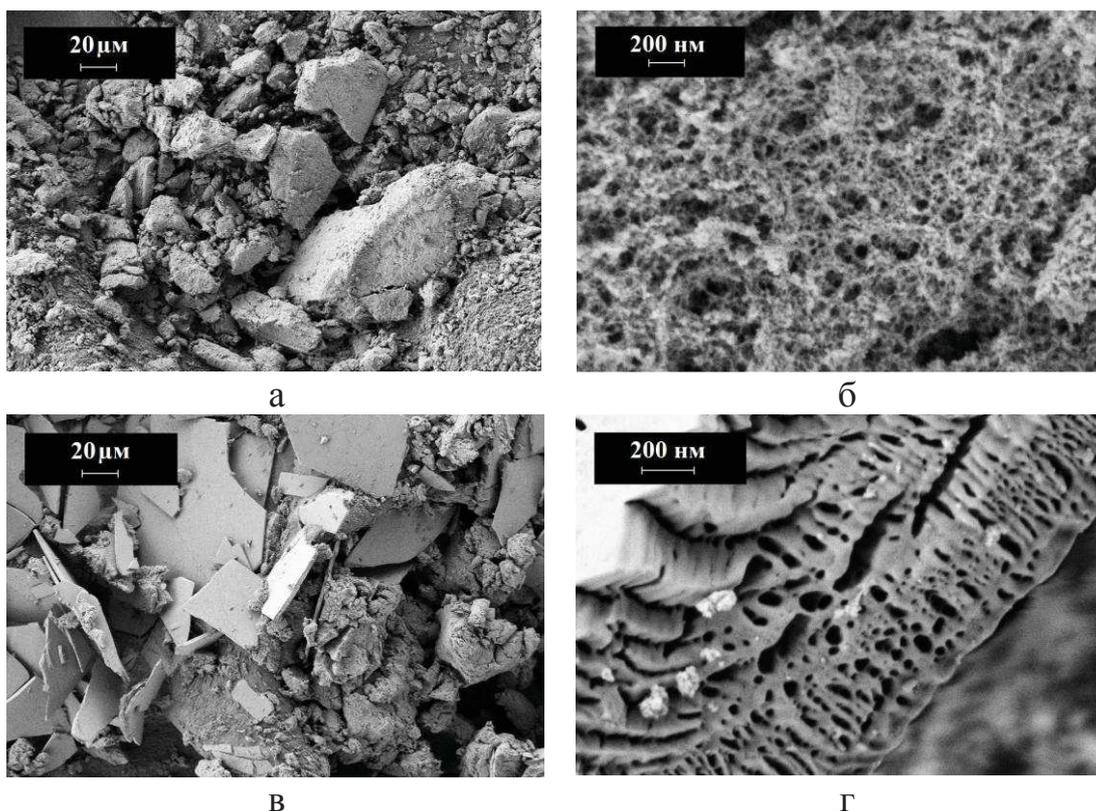


Рисунок 1. Морфология аэрогелей, полученных из нефелина:
 а – АСР, увеличение в 1000 раз; б – АСР, увеличение в 100000 раз;
 в – АСМ, увеличение в 1000 раз; г – АСМ, увеличение в 100000 раз.

Таким образом, показана возможность получения высокочистого кремниевого аэрогеля из нефелинового концентрата. Полученный материал обладает высокой удельной поверхностью ($843 \text{ м}^2/\text{г}$), что позволит использовать его в качестве сорбента, катализатор или носителя катализатора. Простота технологии его получения и дешевизна исходного сырья позволяют обосновать экономическую привлекательность данного процесса для создания промышленных производств на его основе. Кроме того, высокая пористость получаемого материала позволяет предположить большую его востребованность в качестве добавки к цементам для увеличения их теплоизоляционных и огнеупорных свойств.

1. Michel A. Aegerter Aerogels Handbook, Springer Science+Business Media, LLC 2011;
2. Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина / Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – №5. – С. 129-135.