

Альтернативний спосіб синтезу силікагелю з української сировини

Т.А. Донцова¹, С.В. Нагірняк¹, Г.В. Кримець¹, О.В. Мельничук²,
І.В. Башмаков¹, Д.М. Складанний¹

¹Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
Україна, 03056 Київ-56, просп. Перемоги, 37, тел.: (044) 204-34-97,
E-mail: dontsova@xtf.kpi.ua;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел.: 558-53-88

У статті наведено результати дослідження способу синтезу силікагелю без використання мінеральних кислот з української сировини Рожанського родовища. Отримано раціональні умови гідротермального розчинення піску (тривалість процесу та концентрація лугу) та встановлено основні параметри гелеутворення рідкого скла з цитратною кислотою (концентрація цитратної кислоти, рН розчину, температура утворення гелю). Показано, що стадія гелеутворення відбувається за тими ж самими закономірностями, що й за допомогою мінеральних кислот. Проведено факторний експеримент та виявлено оптимальні температурні параметри подальшої термообробки отриманих гранул силікагелю, які дозволяють отримати силікагель з пористістю на рівні комерційних зразків. Додатково досліджені питома площа поверхні та середній радіус пор свідчать про перспективність використання даного дрібнопористого силікагелю у каталізі та сорбційних процесах.

Ключові слова: силікагель, золь-гель технологія, цитратна кислота, факторний експеримент

Вступ

Силікагель, що являє собою висушений гель кремнієвої кислоти, застосовується у багатьох галузях промисловості, включаючи осушення, біотехнологію, селективне розділення газів та каталіз. Хімічна інертність, висока термостійкість, легкість регулювання пористою структурою – все це дає можливість синтезувати силікагель з високою питомою поверхнею за оптимальної пористості структури. Даний факт має особливе значення для подальшого використання його як каталізатора та носія каталізаторів. За масштабами застосування силікагель істотно перевершує активний алюмінію оксид і цеоліти [1–3].

Основним способом синтезу силікагелю є золь-гель технологія, яка включає наступні стадії: одержання рідкого скла, отримання золю кремнієвої кислоти, гелеутворення й термообробку (сушку та/або прожарювання). Стадія отримання золю кремнієвої кислоти реалізується за участі мінеральних, хлоридної та сульфатної кислот, які, на жаль, в умовах нашої країни мають статус прекурсорів [4]. Отже основним недоліком даного методу виробництва силікагелю в Україні є необхідність використання прекурсорів наркотичних засобів зі списку № 2, застосування яких буде супроводжуватись додатковими витратами та впливати на процес організації виробництва в цілому. Виходячи з цього, розробка альтернативного способу синтезу силікагелю без використання мінеральних кислот в умо-

вах нашої країни є вкрай актуальним завданням. Як альтернативу мінеральним кислотам можна використовувати органічні кислоти, зокрема цитратну кислоту, що дозволить створити економічно доцільну та екологічну, так звану “екологічно зелену” технологію отримання силікагелю у порівнянні з класичним золь-гель способом. Отже метою даної роботи була розробка альтернативного способу синтезу силікагелю з української сировини, а саме піску Рожанського родовища, без використання мінеральних кислот.

Матеріали і методи експериментальних досліджень

Фазовий та хімічний склад української сировини Рожанського родовища встановлювали рентгенофазовим та рентгенофлюоресцентним аналізами. Рентгенофазовий аналіз мінеральної сировини проводився за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА, діапазон кутів сканування 2 θ : від 0 до 120 °, крок сканування – 0,01 °. Вимір масової долі (концентрації) хімічних елементів в зразках сировини здійснювався аналізатором EXPERT 3L методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу без використання еталонів. Роздільна здатність Si-PIN детектора 155 eV для лінії KaK α = 5,9 keV. Структурні характеристики (питому площу поверхні та середній радіус пор) досліджували методом адсорбції-десорбції азоту за допомогою сорбтометра Quantachrom® Nova

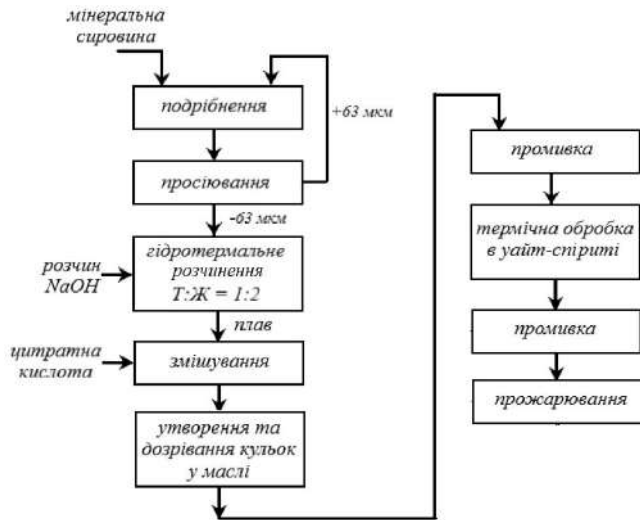


Рис. 1. Схема синтезу силікагелю альтернативним методом

4200e (США).

Синтез силікагелю проводили у 2 етапи. За першим етапом отримували рідке скло, за другим – гранули силікагелю. Рідке скло з мінеральної сировини отримували шляхом її гідротермального розчинення у лужному середовищі в автоклаві. Для цього сировину перетирали та просіювали до отримання фракції 63 мкм та менше. Отриману таким чином сировину обробляли насиченим розчином оксалатної кислоти для вилучення йонів феруму. Після цього очищену від йонів феруму сировину промивали, відділяли, висушували та направляли на гідротермальну обробку. Гранульований силікагель отримували золь-гель методом з одержаного плаву та цитратної кислоти. Для цього реагенти змішували у певних співвідношеннях та отриману суміш краплями вносили у гаряче турбінне масло. Після гелеутворення сформовані кульки промивали та піддавали термічній обробці у гарячому розчині уайт-спіриту для розвитку пористості. Після цього кульки знову промивали та піддавали термічній обробці. Основні стадії, за якими проводили синтез силікагелю, представлено на рис. 1.

Таблиця 1. План факторного експерименту

№ зразка	x_1	x_2	T_1	T_2
1	-1	-1	80	300
2	1	-1	108	300
3	0	0	94	400
4	-1	1	80	500
5	1	1	108	500
6	0	-0,5	94	350
7	-0,5	0	87	400
8	0	0,5	94	450
9	0,5	0	101	400

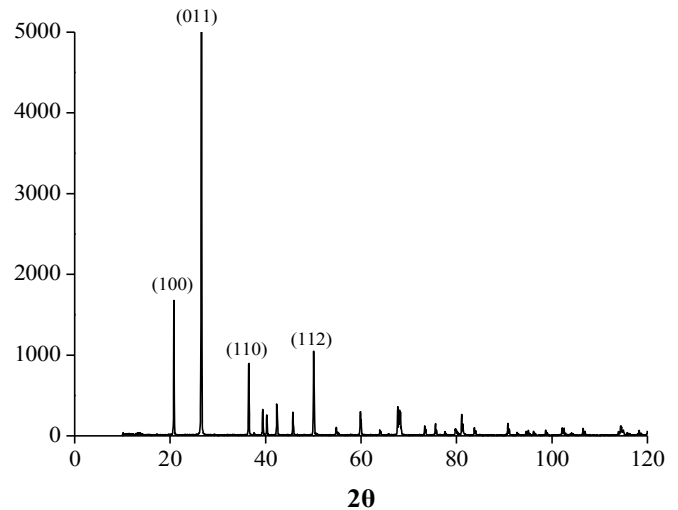


Рис. 2. Рентгенограма зразка української сировини

В отриманому гідротермальним способом рідкому склі силікатний модуль визначали згідно [5]. Сумарний об'єм пор ($\text{см}^3/\text{г}$) отриманих кульок силікагелю встановлювали за адсорбцією парів бензолу та розраховували за формулою:

$$V_{\Sigma} = \frac{\Delta m}{m \cdot \rho_6},$$

де Δm – збільшення маси адсорбенту за рахунок поглинання бензолу, г; m – наважка адсорбенту, г; ρ_6 – густина бензолу при 20 °С, що дорівнює 0,876 г/см³.

Зразок силікагелю, який мав найбільший сумарний об'єм пор, додатково направляли на дослідження питомої площі поверхні та середнього радіусу пор методом адсорбції-десорбції азоту.

В процесі синтезу кульок силікагелю варіювали наступними параметрами: концентрація лужного реагенту під час гідротермального синтезу, тривалість гідротермального синтезу, рН та температура в процесі гелеутворення, температурні режими обробки кульок в уайт-спіриті та при термічній обробці. Температурні режими обробки кульок в уайт-спіриті (T_1) та їх прожарювання (T_2) досліджували з використанням центрального квазі-ротатбельного факторного плану експерименту [6], який наведено в табл. 1.

Результати і обговорення

Результати рентгенофазового та рентгенофлюоресцентного аналізів зразку мінеральної сировини Рожанського родовища наведено на рис. 2 та в табл. 2, відповідно. На рентгенограмі згідно картки № 01-075-6052 (база даних ICDD) ідентифіковано чисту фазу кварцу.

Хімічний аналіз досліджуваної сировини (табл. 2) підтверджує високий вміст фази кварцу в природній мінеральній сировині Рожанського родовища.

Вплив концентрації лужного реагенту (NaOH) у розчині на ступінь вилугування піску гідротермальним синтезом впродовж 6 год показано на рис. 3. Як

Таблиця 2. Хімічний аналіз зразка

Елемент	Масова частка, %
14 Si	97,392 ± 0,266
16 S	0,480 ± 0,172
20 Ca	0,739 ± 0,199
22 Ti	0,425 ± 0,062
26 Fe	0,852 ± 0,026
30 Zn	0,017 ± 0,003
38 Sr	0,016 ± 0,004
40 Zr	0,024 ± 0,004
46 Pd	0,017 ± 0,005
48 Cd	0,037 ± 0,009

видно з рис. 3, зі збільшенням концентрації гідроксиду натрію ступінь вилуговування зростає і за досягнення 400 г/дм³ становить 95 % вилуговування піску у розчин. Отже, виходячи з отриманих даних, для подальшого гідротермального розчинення піску обрано концентрацію NaOH 400 г/дм³. Подальше збільшення концентрації лугу в розчині, на наш погляд, є економічно та технологічно недоречним.

На рис. 4 наведено залежність впливу тривалості гідротермального вилуговування піску на силікатний модуль отриманого плаву. За [7] рідке скло, яке використовується для виготовлення на його основі катализаторів та адсорбентів, повинно мати силікатний модуль на рівні 2,7–2,9. Згідно рис. 4, час, за якого плав набуває мінімально необхідного модулю, становить 6 год. Подальше збільшення тривалості недоречне через високі витрати на електроенергію при незначному зростанні модулю плава.

У результаті дослідження стадії гелеутворення з використанням цитратної кислоти встановлювали необхідну концентрацію кислоти, рН кінцевого розчину та температуру, що, як відомо, впливає на швидкість ге-

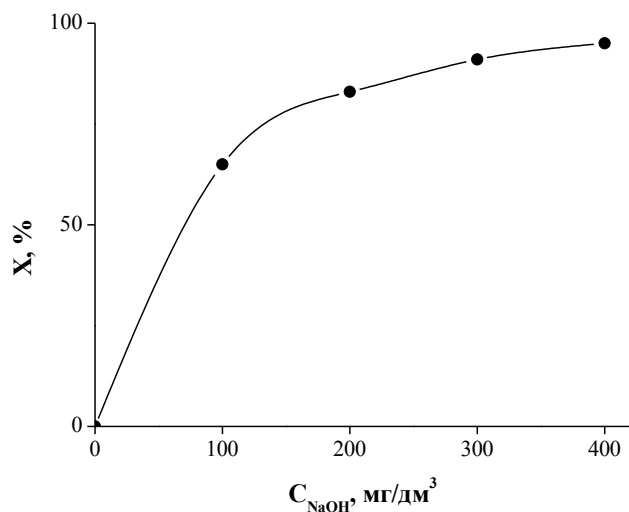


Рис. 3. Ступінь вилуговування мінеральної сировини в залежності від концентрації натрію гідроксиду у розчині

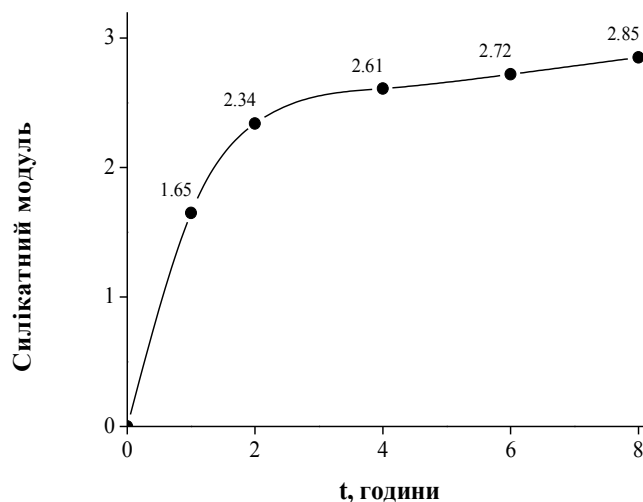


Рис. 4. Значення силікатного модулю плаву при тривалості гідротермального вилуговування

леутворення силікагелю. Попередні експерименти показали недоцільність використання концентрації цитратної кислоти більше ніж 10 %. Залежність тривалості гелеутворення від кінцевого рН суміші плаву із цитратної кислоти наведено на рис. 5, з якого видно, що зі зменшенням кінцевого рН після змішування реагентів тривалість гелеутворення збільшується.

Дослідження впливу температури на швидкість гелеутворення наведено на рис. 6. Можна бачити, що зі збільшенням температури швидкість гелеутворення зростає пропорційно. Таким чином, утворення та дозрівання отриманих в маслі гранул силікагелю необхідно проводити за підвищених температур, зокрема, ~80 °С.

Проаналізувавши отримані результати за стадією гелеутворення, можна стверджувати, що одержання гелю за допомогою цитратної кислоти відбувається за тими ж закономірностями, що й за допомогою мінера-

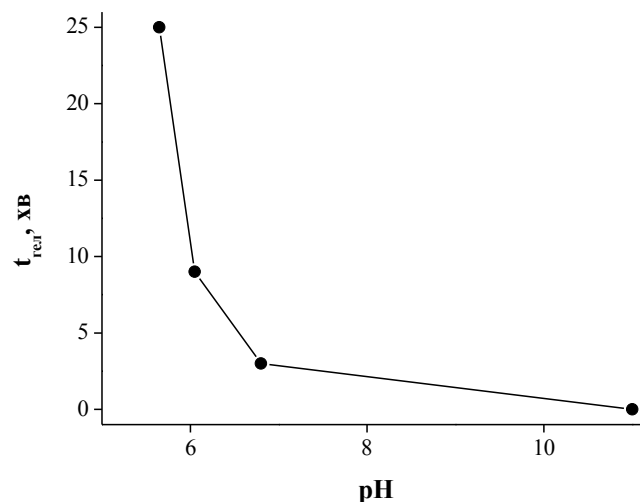


Рис. 5. Вплив кінцевого рН суміші на тривалість гелеутворення

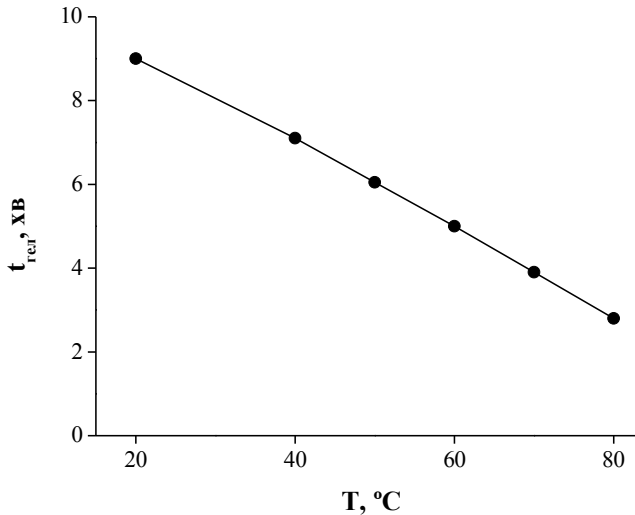


Рис. 6. Вплив температури на швидкість гелеутворення

льних кислот. Це дає підстави для впровадження даної альтернативної технології в існуючі потужності отримання силікагелю без суттєвих змін у апаратурному оформленні технологічної схеми.

За результатами проведеного факторного експерименту щодо впливу температурних режимів обробки кульок в уайт-спіриті та подальшого їх прожарювання побудовано регресійну модель другого порядку. Результати реалізації плану експерименту і визначення кінцевої пористості наведено в табл. 3. У зразку силікагелю (зразок 4), який мав найбільший сумарний об'єм пор, додатково методом адсорбції-десорбції азоту визначали питому площу поверхні та середній радіус пор, які становили 470 м²/г та 1,8 нм, відповідно. Одержані дані знаходяться на рівні промислових силікагелів та відносять отриманий зразок до марки дрібнопористих.

На основі розширеної матриці плану експерименту проведено розрахунок числових значень коефіцієнтів за методом найменших квадратів. Експериментально-статистична модель набуває вигляду:

$$y = 0,528 - 0,0135x_1 + 0,105x_2 - 0,108x_1x_2 - 0,178x_1^2 + 0,166x_2^2.$$

Таблиця 3. Результати реалізації плану факторного експерименту

№ зразка	$g_{\text{нав}}$, Г	$\Delta g_{\text{нав}}$, Г	Пористість, см ³ /Г
1	0,0164	0,0046	0,32
2	0,0267	0,0112	0,48
3	0,0164	0,0067	0,46
4	0,0151	0,0101	0,76
5	0,0249	0,0107	0,49
6	0,0301	0,0151	0,57
7	0,0270	0,0106	0,45
8	0,0195	0,0103	0,60
9	0,0366	0,0178	0,56

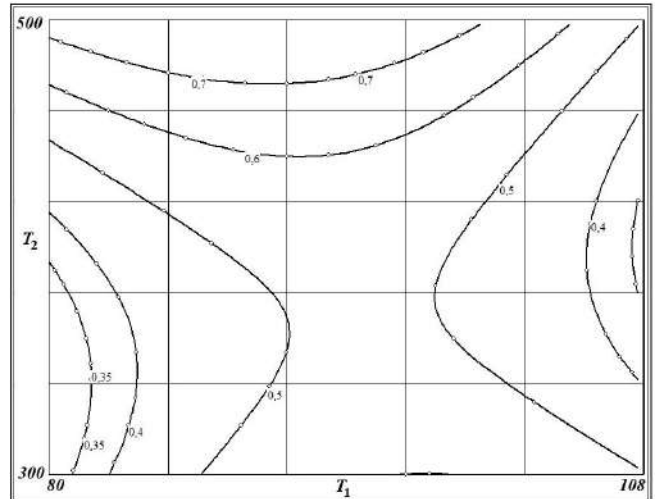


Рис. 7. Ізолнії пористості

Враховуючи відсутність повторних дослідів, адекватність одержаної моделі проводилась з використанням процедури кореляційного аналізу. Коефіцієнт кореляції розрахованих за моделлю та експериментальних значень становив $R = 0,9272$, отже модель можна визнати адекватною. Оптимальні значення температур встановлювались за методом зведеного градієнту, який реалізовано у додатку "Пошук рішень" середовища MS Excel. У результаті одержано оптимальні температури стадій обробки в уайт-спіриті та прожарювання силікагелю: $T_{1\text{опт}} = 89\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{2\text{опт}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$. У середовищі програми Stat-Sens [6] побудовано діаграму ізолній пористості одержаного силікагелю (рис. 7). Діаграма дозволяє передбачати результати застосування різних температурних режимів для отримання бажаної пористості.

За запропонованою схемою синтезу силікагелю з української сировини у програмному модулі Solid Works [8] виконано апаратурну схему одержання силікагелю (рис. 8), основними апаратами якої є: автоклав, фільтр, змішувач, башта с маслом, бак з нагрівом, прожарювальна піч. Дана схема є корисною для подальшого техніко-економічного обґрунтування технології та розробки проектних рішень при проектуванні технологічної схеми або її реконструкції.

Висновки

Розглянуті літературні дані свідчать про відсутність технології отримання силікагелю з українських родовищ прямим методом їх розчинення гідроксидом натрію в гідротермальних умовах та наступною стадією утворення гелю цитратною кислотою.

Відпрацьовано режими гідротермального розчинення піску Рожанського родовища, які свідчать про перспективність отримання рідкого скла цим способом, адже одержане рідке скло прямим гідротермальним розчиненням природного піску є придатним для отримання на його основі гранул силікагелю.



Рис. 8. Апаратурна схема одержання силікагелю: 1 – автоклав, 2 – фільтр, 3 – змішувач, 4 – башта с маслом, 5 – бак з нагрівом, 6 – прожарювальна піч

Показано, що одержання гелю за допомогою цитратної кислоти відбувається за тими ж самими закономірностями, що й за допомогою мінеральних кислот, а заміна сульфатної та хлоридної кислот, що мають статус прекурсорів наркотичних речовин, на запропоновану цитратну кислоту, буде екологічно доцільним та економічно вигідним в умовах України.

Виявлено оптимальні умови проведення золь-гель процесу, які впливають на процес гелеутворення, а саме: концентрація цитратної кислоти 10 %, кінцевий рН розчину ~ 5 , температура утворення гелю 80 °С. Встановлений значний вплив температури на процес гелеутворення буде мати суттєве значення при впровадженні даної технології у промислові масштаби.

Факторним експериментом виявлено оптимальні температурні параметри подальшої термообробки отриманих гранул силікагелю: температура обробки в розчині уайт-спіриту становить ~ 90 °С, а оптимальна кінцева температура прожарювання 500 °С. Зразки силікагелю, що отримані за запропонованим способом, мають пористість 0,32–0,76 см³/г, що знаходиться на рівні комерційних зразків силікагелю. Встановлені питома площа поверхні та середній радіус пор свідчать про те, що отриманий зразок силікагелю відноситься до дрібнопористих. Отже даний спосіб синтезу силікагелю можна рекомендувати для його промислового отримання і подальшого використання у каталізі та сорбційних процесах.

Література

1. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение, К.: Наукова думка, 1973.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, М.: Химия, 1984.
3. Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катали-

заторов, Новосибирск, "Наука", 1978.

4. Постанова кабінету міністрів № 770 від 6 травня 2000 р.: Прекурсори наркотичних засобів (список № 2), http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/KP000770.html.

5. ГОСТ 13078-81: Стекло натриево жидкое. Технические условия.

6. Статюха Г.О. Складаний Д.М., Бондаренко О.С. Вступ до планування оптимального експерименту К.: НТУУ "КПІ", 2011. – 124 с.

7. ГОСТ Р 50418-92: Силикат натрия растворимый.

8. Програма SOLIDWORKS, <https://www.solidworks.com/>.

References

1. Neymark I.E., Sheynfayn R.Yu. Silicagel, ego polucheniye, svoystva i primeneniye, K.: Naukova dumka, 1973. (In Russian).

2. Kelcev N.V. Osnovu adsorbtsionnoy tehniki, M.: Himiya, 1984. (In Russian).

3. Dzysko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. Physico-chemical basis of synthesis of oxidic catalysts, Novosibirsk, "Nauka", 1978. (In Russian).

4. Postanova kabinetu ministriv № 770 vid 6 travnya 2000 r.: Prekursory narlotychnuh zasobiv (spysok № 2), http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/KP000770.html. (In Ukrainian).

5. GOST 13078-81: Steklo natrievoe zydкое. Tehnicheskie usloviya. (In Russian).

6. Statyuha G.O., Skladannyi D.M., Bondarenko O.S. Vstup do planuvannya optymalnogo eksperymentu K.: NTUU "KPI", 2011. – 124 s. (In Ukrainian).

7. GOST P 50418-92: Silicat natriya rastvorimyi (In Russian).

8. Programa SOLIDWORKS, <https://www.solidworks.com/>.

Надійшла до редакції 30.11.2018

Альтернативный способ синтеза силикагеля из украинского сырья

*Т.А. Донцова¹, С.В. Нагирняк¹, Г.В. Кримец¹, А.В. Мельничук²,
И.В. Башмаков¹, Д.М. Складанный¹*

*¹Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского”,
Украина, 03056 Киев-56, просп. Победы, 37, тел.: (044) 204-34-97,
E-mail: dontsova@xtf.kpi.ua;*

*²Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел.: 558-53-88*

В статье приведены результаты исследования способа синтеза силикагеля без использования минеральных кислот из украинского сырья Рожанского месторождения. Получены рациональные условия гидротермального растворения песка (продолжительность процесса и концентрация щелочи) и установлены основные параметры гелеобразования жидкого стекла с цитратной кислотой (концентрация цитратной кислоты, pH раствора, температура образования геля). Показано, что стадия гелеобразования происходит по тем же закономерностям, что и при помощи минеральных кислот. Проведен факторный эксперимент и выявлены оптимальные температурные параметры последующей термообработки полученных гранул силикагеля, которые позволяют получить силикагель с пористостью на уровне коммерческих образцов. Дополнительно исследованные удельная площадь поверхности и средний радиус пор свидетельствуют о перспективности использования мелкопористого силикагеля в катализе и сорбционных процессах.

Ключевые слова: силикагель, золь–гель технология, цитратная кислота, факторный эксперимент

An alternative method of silica gel synthesis of Ukrainian raw materials

*T.A. Dontsova¹, S.V. Nagirnyak¹, G.V. Krymets¹, O.V. Melnichuk²,
I.V. Bashmakov¹, D.M. Skladannyi¹*

*¹National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute”,
37, Prosp. Peremogy, 03056 Kyiv-56, Ukraine, Tel.: (044) 204-34-97,
E-mail: dontsova@xtf.kpi.ua;*

*²V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmans'ka Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: 558-53-88*

The article conducted a study of the synthesis method of silica gel without the use of mineral acids from Ukrainian raw materials of the Rozhansky deposit. The rational conditions of the hydrothermal dissolution of sand (the process duration and the alkali concentration) were obtained and the main parameters of the gelation of liquid glass with citric acid (concentration of citrate acid, pH of solution, gel formation temperature) were established. It is shown that the stage of gelation occurs by the same laws as with using of mineral acids. A factor experiment was carried out and the optimum temperature parameters of the subsequent heat treatment of the obtained silica gel granules were revealed, which allow to obtain silica gel with porosity at the level of commercial samples. Additionally, investigated specific surface area and average pore radius indicate the promising use of the fine-pore silica gel in catalysis and sorption processes.

Key words: silica gel, sol–gel technology, citric acid, factor experiment