

ساخت سیلیکاژل دانسیته پایین با استفاده از مایع‌های فوق بحرانی

ابراهیم بختیاری دوست*، علی اصغر احتشامی، قیس رخشان، اصغر کرمی

تهران، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی شریف، گروه پژوهشی شیمی معدنی

چکیده: سیلیکاژل با دانسیته پایین به روش‌های گوناگون تهیه می‌شود. روش استفاده از سدیم سیلیکات به‌عنوان منبع سیلیکون برای تهیه هسته اولیه سیلیسیلیک اسید، با توجه به فراوانی، تولید داخل و قیمت ارزان مواد اولیه مصرفی؛ یکی از روش‌های مناسب و بومی می‌باشد. در این پژوهش پس از بررسی اسناد و مدارک علمی، روش مناسب برای ساخت سیلیکاژل با دانسیته پایین بر اساس مواد اولیه ارزان قیمت و مسیر ساده انتخاب شد. در روش منتخب همانند روش معمول، هیدروسل از واکنش سدیم سیلیکات با سولفوریک اسید تهیه شد. با انجام آزمایش‌های گوناگون، عامل‌های مؤثر در کاهش دانسیته مانند زمان گیرش، قلیایی نمودن محیط شستشوی هیدروژل، استفاده از حلال‌های با کشش سطحی پایین در تهیه الکوژل و یا استوژل و پخت آنها در دما و فشار بحرانی این حلال‌ها مورد بررسی قرار گرفت و دستیابی به فراورده‌ای با دانسیته 0.18 g/cm^3 ، ظرفیت جذب 7.5% در رطوبت نسبی 60% ، اندازه ذره‌های $17 \mu\text{m}$ میکرون و سطح فعال (مؤثر) $230 \text{ m}^2/\text{g}$ با به‌کارگیری استوژل در نقطه فوق بحرانی استن محقق شد.

واژه‌های کلیدی: سیلیکاژل، استوژل، سیلیکاژل، دانسیته پایین، هیدروژل، سیلیکاسل، سل ژل.

KEY WORDS: Silica aerogel, Acetogel, Silica gel, Low density, Hydrogel, Silicasol, Sol gel.

مقدمه

واکنش به صورت مایع می‌باشد و به تدریج گرانیوی آن افزایش می‌یابد وقتی فاز مایع، سیالیت خود را از دست می‌دهد به ژل تبدیل می‌شود، ژل به دست آمده دارای شبکه‌های سه بعدی سیلیکون اکسید پر شده با حلال می‌باشد و در طی مرحله خشک کردن به روش ویژه، حلال از شبکه ژل استخراج می‌شود و جای آن را هوا پر می‌کند. این فراورده در اصطلاح آئروژل نامیده می‌شود. آئروژل‌ها نه تنها از سیلیکون اکسید (سیلیکا آئروژل‌ها)، بلکه از مواد آلی و معدنی گوناگون دیگر مانند تیتانیوم اکسید، آلومینیوم اکسید، کربن و غیره نیز تهیه می‌شوند. این ماده جدید دارای ویژگی‌های غیرمتعارف می‌باشد این ویژگی‌ها عبارتند از: هدایت گرمای پایین، ضریب شکست نور کم، کاهش دهنده سرعت صوت و سطح ویژه و پایداری گرمای بالا.

سیلیکاژل دانسیته پایین به عنوان سیلیکا آئروژل، یکی از سبک‌ترین مواد جامد موجود می‌باشد. این ماده بسیار سبک، به دلیل دارا بودن ظاهری شبیه مه به نام سیلیکای غبار شده^(۱) نیز نامیده می‌شود و دانسیته آن سه برابر دانسیته هوا می‌باشد.

آئروژل اگر چه دارای شکل ظاهری فوم می‌باشد اما در حقیقت فوم مرسوم نمی‌باشد بلکه یک ماده متخلخل ویژه‌ای است که دارای حفره‌های میکرونی بسیار زیاد می‌باشد. اجزای تشکیل دهنده آن دارای ذره‌هایی است که اندازه‌هایی در حد چند نانومتر دارند.

آئروژل با فرایندی به نام سل ژل تهیه می‌شود در طی این فرایند ترکیب‌های آلی و معدنی دارای سیلیکا با انجام واکنشی سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2) تولید می‌کنند. این مخلوط در ابتدای

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ebakht1340@gmail.com

(۱) Fumed Silica

تهیه سیلیکا آئروژل

فرآیند تهیه سیلیکا آئروژل‌ها به سه مرحله عمومی زیر تقسیم می‌شود: تهیه ژل: فاز ژل به طور معمول طی فرایندی با عنوان سل - ژل به دست می‌آید، واژه‌های سل و ژل به صورت زیر تعریف شده است [۱].

سل: یک سامانه کلویید با ویژگی مایع می‌باشد که در آن ذره‌های پراکنده شده یا جامدند و یا ملکول‌های بزرگی هستند که اندازه آنها در بازه‌ی کلوییدی (۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر) است.

ژل: یک سامانه کلویید با ویژگی جامد می‌باشد که در آن فاز دیگر (به طور معمول مایع) پراکنده شده و به صورت فراگیر و چسبیده به بدنه شبکه، بیشتر اجزای تشکیل دهنده را شامل می‌شود. یک قطعه ژل را می‌توان به صورت یک شبکه متخلخل پر شده از حلال تصور کرد. در یک ژل حدود ۱ تا ۵ درصد فاز جامد می‌باشد و این میزان اندازه سختی و الاستیکی آن را تعیین می‌کند و فاز دیگر درصد بالایی از آن را تشکیل می‌دهد.

هیدروژل یا آکوژل^(۱)، الکوژل^(۲) و آئروژل؛ ژل‌های مرسوم می‌باشند که به ترتیب برای آب، الکل و هوا به عنوان فاز دوم استفاده می‌شوند. ژلاتین عمومی‌ترین نمونه برای یک ژل می‌باشد. واکنش‌های شیمیایی متفاوتی برای تهیه ژل مورد استفاده قرار می‌گیرد اما انتخاب واکنش به ویژگی‌های طراحی شده برای فرآورده‌ی آئروژل بستگی دارد.

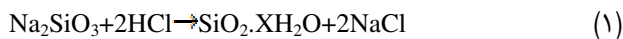
زمان دهی ژل^(۳): ژل تهیه شده در قدم اول در محلول مادر می‌ماند فرایند ماندگاری، ساختمان ژل را مستحکم می‌کند به گونه‌ای که در طی مرحله خشک کردن چقرمگی^(۴) به کمترین میزان خود می‌رسد.

خشک کردن ژل: در این مرحله ژل از حلال پر شده در حفره‌ها عاری می‌شود. برای جلوگیری از تخریب ساختار ژل عملیات خشک کردن بایستی در شرایط ویژه با کنترل دما، فشار و رطوبت صورت گیرد (مانند فشار بالا و دمای بالا).

همه روش‌های ساخت فرآورده‌های آئروژل این سه مرحله را شامل می‌شوند و عملیات اضافی دیگر به دلیل طراحی ساختار فرآورده‌ی نهایی برای منظور خاص می‌باشد در این قسمت به توضیح روش‌های گوناگون پرداخته می‌شود:

تهیه سیلیکا آئروژل با استفاده از سدیم سیلیکات

اولین گزارش در زمینه ساخت سیلیکا آئروژل‌ها توسط کیسلر^(۵) در سال ۱۹۳۱ میلادی منتشر شده است [۲]. توجه و تلاش وی در حذف مایع از ژل و جایگزینی آن با یک گاز، به ویژه هوا به گونه‌ای بود که از جمع شدگی یا چقرمگی ژل جلوگیری شد و منجر به فرآورده‌ی نهایی آئروژل شد. قبل از کیسلر، توسط زیست‌شناسان جایگزین نمودن الکل، گزین و پارافین به جای آب در نسوج ژلاتینی صورت پذیرفته بود اما در مرحله خشک کردن در هوا پدیده‌ای رخ می‌داد که در اثر بر هم کنش فاز بخار و مایع و در نتیجه ایجاد تنش سطحی در شبکه ژل، فرو ریختن و متلاشی شدن شبکه را باعث می‌شد، فرآورده‌ی به دست آمده با این روش زیروژل^(۶) نامیده می‌شود [۳]. پرهیز از فرو ریختن شبکه ژل در هنگام خشک کردن به عنوان ایده‌ای برای ساخت آئروژل تبدیل شد، به طوری که اگر کسی می‌خواست آئروژل تولید کند باید فاز مایع موجود در ژل را به گونه‌ای با هوا جایگزین نماید که در آن سطح فاز مایع به هیچ وجه مانع محسوب نشود. اگر یک مایع در فشاری بالاتر از فشار بخارش قرار گیرد و در این حال دما افزایش یابد در این صورت بدون اینکه دو فاز وجود داشته باشد انتقال از مایع به بخار در دمای بحرانی^(۷) صورت می‌پذیرد، با استفاده از این ایده اولین بار آب موجود در هیدروژل با هوا جایگزین شد [۲]. با استفاده از سدیم سیلیکات و هیدروکلریک اسید طبق واکنش (۱) ابتدا هیدروژل تهیه شد.



دمای هیدروژل در اتوکلاو تا جایی افزایش یافت که فشار محفظه به بیش از فشار بخار آب رسید و سپس به آهستگی بخار از اتوکلاو خارج شد. درحقیقت فشار و دمای بالا از مشکل‌های اصلی این فرایند محسوب می‌شدند (دمای بحرانی آب: ۳۷۴°C و فشار بحرانی آب: ۲۲۱ bar) همچنین خوردگی آب فوق بحرانی، خود مشکل فنی را به همراه دارد. به منظور پرهیز از این مشکل‌ها ابتدا مرحله جایگزین نمودن فاز مایع با یک مایع با دما و فشار بحرانی پایین‌تر مانند الکل که قابل امتزاج با آب نیز می‌باشد در نظر گرفته شد در این روش متانول با دمای بحرانی ۲۴۳°C و

(۱) Aquagel

(۲) Alcogel

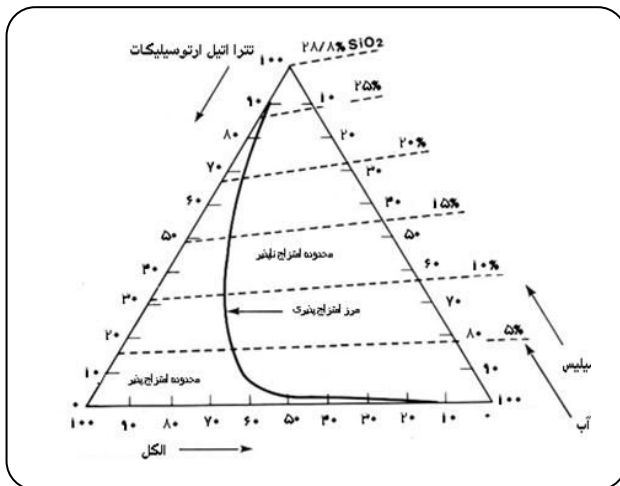
(۳) Aging

(۴) Shrinkage

(۵) Kistlers

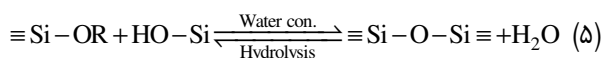
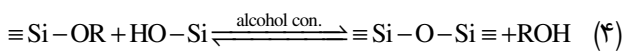
(۶) Xerogel

(۷) Critical Temperature



شکل ۱- نمودار سه فاز سیلیکاژل سامانه TEOS - اتانول - آب در ۲۵°C.

نمودار سه فاز سیلیکاژل سامانه الکوکی سیلان - آب - حلال در خصوص تتراتیل ارتوسیلیکات در شکل ۱ آمده است [۷]:
همزمان با واکنش هیدرولیز (۳) واکنش‌های تراکمی (۴) و (۵) نیز انجام می‌گیرند:

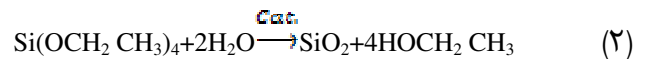


فراورده‌ی هیدرولیز، سیلیسیلیک اسید است که طی پلیمریزاسیون و دهیدراسیون، پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) تشکیل می‌دهد عمل پلیمریزاسیون برای تشکیل پیوندهای سیلوکسان یا با تولید الکل، واکنش (۴) یا با تولید آب، واکنش (۵) همراه است. فراورده‌های مقطعی واکنش‌های تراکمی؛ مونومر، دیمر، تریمر خطی و حلقوی، تترامر حلقوی و حلقه‌های بزرگتر می‌باشند. چندین کاتالیست (بازی و اسیدی) در این فرایند استفاده می‌شود و تأثیرشان بر روی ویژگی‌های آئروژل‌ها مانند سطح فعال (مؤثر) و اندازه حفره‌ها گزارش شده است [۸، ۶]. بر اساس این روش، تولید سیلیکا آئروژل در مقیاس نیمه صنعتی^(۱) در سال ۱۹۸۴ میلادی در کشور سوئد به ثبت رسیده است [۹]. ماده اولیه مصرفی، تترامیل ارتوسیلیکات (TMOS) و هیدرولیز در حضور آمونیاک به عنوان کاتالیست بوده است دانسیته فراورده 0.70 g/cm^3 تا 0.250 g/cm^3 و اندازه حفره‌ها 10 nm تا 20 nm و سطح فعال (مؤثر) آن $700 \text{ m}^2/\text{g}$ به کیفیت فراورده‌ی ساخته شده اشاره دارد [۱۰].

فشار بحرانی $63/8 \text{ bar}$ استفاده شد. دانسیته آئروژل با تغییر غلظت سیلیکا در واکنش تهیه هیدروسل متفاوت گزارش شده است. دانسیته سیلیکا آئروژل‌های تهیه شده با این روش در بازه‌ی 0.1 g/cm^3 تا 0.2 g/cm^3 بود [۴].

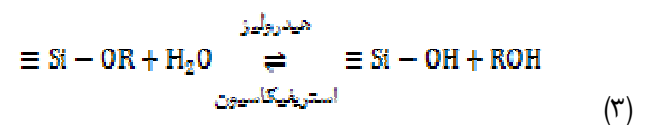
تهیه بر اساس استفاده از تترا آلکیل ارتوسیلیکات

در سال ۱۹۶۶ میلادی ژل با هیدرولیز تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) در اتانول و در حضور هیدروکلریک اسید به عنوان کاتالیست طبق واکنش (۲) ژل تهیه شد [۵].



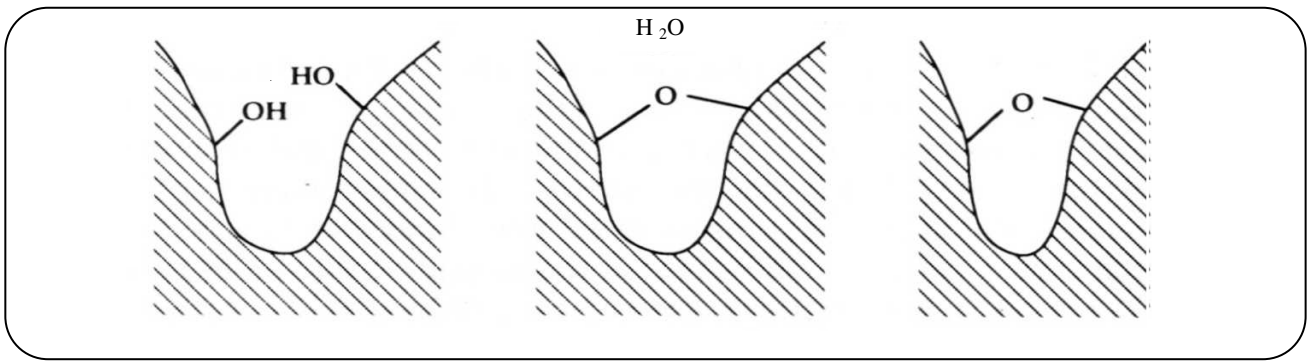
ژل تهیه شده با این واکنش به آب در دمای 100°C منتقل شد و سپس آب آن با متانول جایگزین شد و سرانجام ژل در شرایط فوق بحرانی خشک شد. این روش با به کارگیری سیلیکون الکوکیدهای چهار عامله مانند $\text{Si}(\text{OR})_4$ بیشتر مورد پژوهش قرار گرفت [۶]. فرایند سل ژل سیلیکون الکوکیدها به پنج مرحله زیر تقسیم می‌شوند:

- مرحله ۱- تهیه مونومرها (محلول سل) با هیدرولیز ماده اولیه
 - مرحله ۲- تشکیل پیوندهای سیلوکسان و الیگومرها در طی واکنش تراکمی و پلیمریزاسیون
 - مرحله ۳- رشد هسته‌های تشکیل شده
 - مرحله ۴- تشکیل ژل
 - مرحله ۵- زمان دهی ژل
- در مرحله هیدرولیز، طبق واکنش (۳) گروه‌های الکوکیسید (OR) با گروه‌های هیدروکسیل (OH) جابه‌جا می‌شود.



کمترین مقدار آب لازم برای تکمیل هیدرولیز توسط تعداد گروه‌هایی که می‌توانند هیدرولیز شوند، تعیین می‌شود. آب و الکوکی سیلان به صورت جزئی غیر قابل امتزاج می‌باشند به گونه‌ای که برای همگن نمودن مخلوط نیاز به افزایش حلال است. حلال‌های گوناگونی برای این هدف به کار گرفته می‌شود، الکل‌ها، استن، دی‌اکسان، تتراهیدروفوران از این گونه حلال‌ها می‌باشند در مورد الکل‌ها می‌توان گفت که الکل به دلیل شرکت در واکنش استریفیکاسیون می‌تواند سرعت واکنش هیدرولیز را کند نماید.

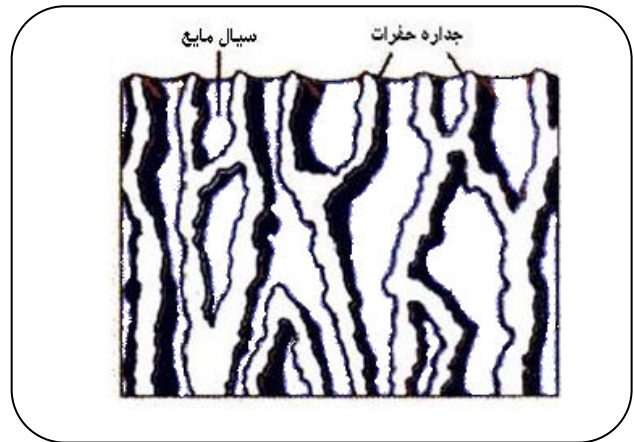
(۱) Pilot Plant



شکل ۲- جدایش مایع از ژل در سیلیکاژل [۷].

و یا از ذره‌هایی به صورت زنجیره‌هایی کوتاه تشکیل شده‌اند که به سختی به هم متصل هستند و همچنین به دلیل اینکه ذره‌های سیلیکا در اساس غیر الاستیک می‌باشند، روشن است که هنگامی که این ژل خشک و منقبض می‌شود در اثر کشش سطحی آب یا حلال موجود در حفره‌ها، شبکه دچار جمع شدگی می‌شود از این رو ساختمان نهایی ژل به ساختمان ژل اولیه تشکیل شده در محلول بستگی دارد. مهم‌ترین نکته در ارتباط با سیلیکاژل، آن است که هنگام انقباض، برخی مکان‌های اتصال میان ذره‌های ساختمان به ناچار شکسته می‌شوند. بنابراین اگر ساختمان ژلی بسیار به هم فشرده باشد توده آن شکننده بوده و در این حالت شاید ژل خرد شود ولی اگر دانسیته ژل پایین باشد، ژل نرم خواهد بود و دلیل آن، این است که اتصال‌های زنجیره‌ای خیلی کوچک ذره‌ها به نسبت انعطاف پذیر هستند (مانند الیاف نازک شیشه که به خوبی انعطاف پذیرند)، در این حالت بدون اینکه ژل تخریب شود منقبض خواهد شد. انقباض ژل یک فرایند برگشت ناپذیر است ولی این احتمال وجود دارد که در مواقعی که مقدار معینی از پیوندها شکسته شده و ذره‌هایی از ساختمان شبکه ژل آزاد شده باشند، با هم پیوند داده و اتصال‌های جدید تشکیل دهند که در این حالت دانسیته ژل زیاد و قطر حفره‌ها کم می‌شود.

انقباض یا چقرمگی که با فرایند خشک شدن همراه است آن‌قدر ادامه پیدا می‌کند تا اینکه نیروهای مکانیکی ژل بتوانند در مقابل فشار به دست آمده از کشش سطحی مایع موجود در ژل ایستادگی نمایند. با بررسی مشخص شده است که هر چه قطر لوله‌های موئین کمتر باشد نیروهای فشاری روی ژل بیشتر می‌شوند و این همانند همان نیروهایی است که سبب می‌شود



شکل ۳- توزیع سیال در حفره‌های ژل.

فرایند زمان‌دهی ژل

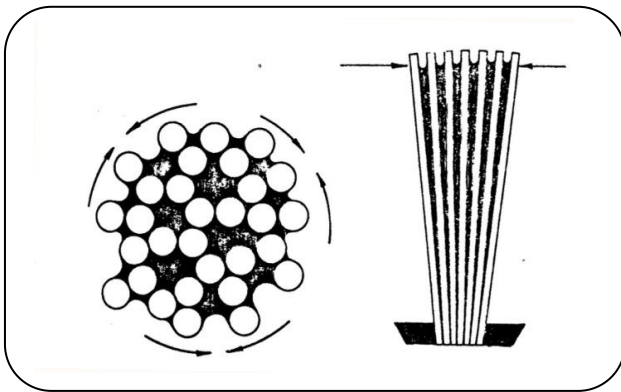
تشکیل ژل با کاهش ناگهانی سیالیت سل و ایجاد یک جسم الاستیک صورت می‌پذیرد نقطه ژل شدن لحظه‌ای اتفاق می‌افتد که آخرین اتصال‌ها در پیوندهای زنجیره رخ داده باشد شبکه ایجاد شده مانع از جاری شدن ژل می‌شود و واکنش‌های تشکیل پیوندهای عرضی همچنان در بازه‌ی زمانی ماندگاری ژل رخ می‌دهد در طی این فرایند جدایش مایع از ژل^(۱) و رشد استوالد^(۲) صورت می‌پذیرد [۷]. این فرایند در شکل ۲ نشان داده شده است.

روش‌های خشک کردن ژل

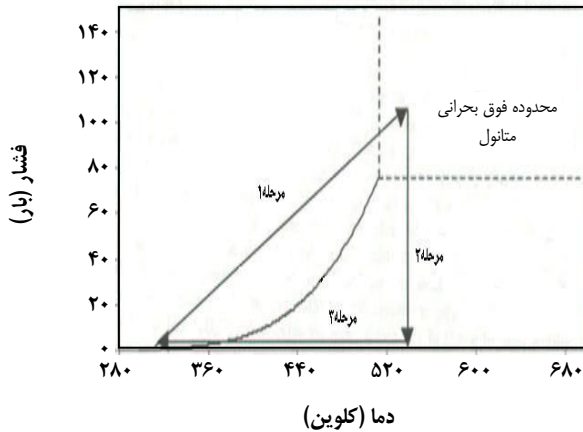
هیدروژل و ژل خیس دارای ساختمان سه بعدی متخلخل می‌باشد که درون حفره‌های آن توسط سیالی پر شده است ساختمان ژل را می‌توان به صورت شکل ۳ نشان داد. از آنجا که ژل از ذره‌هایی به صورت شبکه سه بعدی

(۱) Syneresis

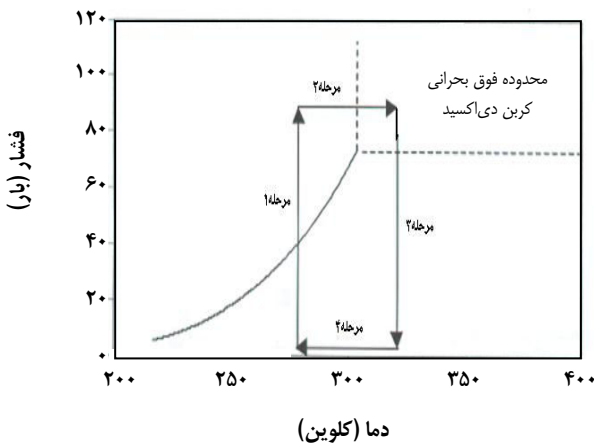
(۲) Ostwald Ripening



شکل ۴- نیروهایی که همراه خشک شدن ژل سبب انقباض آن می‌شوند (مانند نیروهای طرفین صفحات شیشه‌ای خیس مجاور می‌باشند).



شکل ۵- خشک کردن ژل در نقطه بحرانی در دمای بالا.



شکل ۶- خشک کردن در نقطه بحرانی در دمای پایین.

تا دو صفحه شیشه‌ای موجود در دو قسمت یک مایع به سوی هم جذب شوند، در این حالت نیروهای میان دو صفحه با فاصله میان آنها رابطه وارون دارد، همچنین نشان داده شده است که هنگامی که هر توده‌ای از ماده پودری خشک شود، نیروهای موئینگی دانه‌ها را به یکدیگر فشرده می‌سازد که در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۱، ۱۲].

ژل‌های با دانسیته پایین فقط هنگامی به دست می‌آیند که در طی فرایند خشک کردن (جدا سازی مایع) هیچ انقباضی در ژل صورت نپذیرد [۱۳].

- خشک کردن ژل در نقطه فوق بحرانی: از آنجایی که انقباض و ترک خوردگی نتیجه اعمال نیروهای موئینگی^(۱) می‌باشد در نتیجه با اعمال شرایط دما و فشار بحرانی می‌توان مانع اعمال این‌گونه نیروها شد در نقطه بحرانی امکان تشخیص بین بخار و مایع وجود ندارد برای مثال دانسیته هر دو یکسان می‌شود و بدین ترتیب فشار موئینگی حذف می‌شود [۷]. این گونه فرایند خشک کردن، به خشک کردن در نقطه فوق بحرانی^(۲) (SCD) معروف می‌باشد. خشک کردن در نقطه فوق بحرانی دو گونه می‌باشد یک نوع در دمای بالا^(۳) (HTSCD) و نوع دیگر در دمای پایین^(۴) (LTSCD). در فرایند دمای بالا (شکل ۵) ژل مرطوب با مقدار کافی حلال (نظیر متانول) در یک اتوکلاو قرار داده می‌شود و دما به آرامی افزایش می‌یابد این افزایش دما افزایش فشار را نیز به همراه دارد (مرحله ۱ در شکل ۵). دما و فشار هر دو به نقطه‌ای بالاتر از نقطه بحرانی حلال می‌رسند در این حالت دما و فشار برای یک زمان مشخص ثابت می‌مانند پس از اطمینان از اینکه مایع داخل ژل به حالت فوق بحرانی رسیده است در دمای ثابت، سیال فوق بحرانی به آهستگی خارج می‌شود و فشار افت می‌کند (مرحله ۲ در شکل ۵) وقتی که فشار به فشار محیط رسید دمای محفظه به دمای محیط کاهش می‌یابد (مرحله ۳ در شکل ۵).

در روش دمای پایین، حلال یا مایع موجود در ژل قبل از خشک کردن توسط یک حلال با نقطه بحرانی نزدیک به دما و فشار محیط جایگزین می‌شود کربن دی‌اکسید مایع بهترین انتخاب می‌باشد مواد دیگری نیز مانند فرئون (R116 و R23، R13) به کار می‌روند اما برای محیط زیست مضر می‌باشند. روش دمای پایین به طور معمول در دمای کمتر از ۴۰°C و فشار کمتر از ۸۰ Bar انجام می‌شود. در این روش مطابق شکل ۶ ژل خیس

(۱) Capillary forces

(۲) Super Critical Drying (SCD)

(۳) High Temperature Supercritical Drying (HTSCD)

(۴) Low Temperature Supercritical Drying (LTSCD)

به همین دلیل گفته می‌شود تهیه سیلیکاژل یک فرایند وابسته به مسیر می‌باشد و با کوچک‌ترین تغییر در روند کار تغییر چشمگیری در ویژگی‌های نهایی فرآورده‌ی سیلیکاژل ایجاد می‌شود. به طور کلی عقیده بر این است که ژل شدن سیلیسیک اسید در محیط آبی در نتیجه انعقاد سیلیکای آبدار کلئیدی یا هیدروسیلیکاسل می‌باشد بنابراین انعقاد هیدروسل یک انعقاد کلئیدی ساده از سیلیکای آبدار است، مسئله وجود بار مثبت بر روی ذره‌های کلئیدی سیلیکای آبدار در محلول‌های اسیدی با قدرت‌های گوناگون بررسی شده است. آزمایش‌های گوناگون نشان می‌دهند که هیدروسل‌های سیلیسیک اسید در شرایط یکسان غلظت سیلیکا، دما و pH در مخلوط‌هایی که شامل یون دو ظرفیتی سولفات هستند، انعقاد چندان سریعتر از مخلوط‌های شامل یون یک ظرفیتی کلرید یا نیتریک نمی‌باشد اما مخلوط‌هایی که شامل یون‌های سه ظرفیتی هستند، بسیار آرامتر به ژل تبدیل می‌شوند. هرگاه سل‌های کلئیدی با یون‌های دو یا سه ظرفیتی با بار مثبت منعقد شوند، حساسیت سل نسبت به یون‌ها خیلی زیاد است. در مقابل این نظریه، نظرهایی نیز مطرح و بحث شده است که به عنوان مثال می‌توان به حساس نبودن مخلوط ژل در برابر الکترولیت‌ها اشاره کرد. البته این حقیقت غیر قابل انکار است که با کاهش غلظت یون هیدروژن، قبل از انعقاد سل و در طی مراحل آن، سرعت فرایند دچار تغییر می‌شود [۱۸، ۱۷].

بخش تجربی

روش ساخت آزمایشگاهی

در این پژوهش، ساخت سیلیکاژل با دانسیته در بازه‌ی $1.0-3.0 \text{ g/cm}^3$ و سطح فعال (مؤثر) در بازه‌ی $15-35 \text{ m}^2/\text{g}$ مورد نظر بود. برای دستیابی به شرایط ساخت این نوع سیلیکاژل عامل‌های بسیاری مورد بررسی و پژوهش قرار گرفت که مهم‌ترین آنها عبارتند از بررسی اثر غلظت مواد اولیه، دما و pH واکنش، شرایط تعریق، pH در مرحله نمک زدایی (شستشو)، اثر هوادهی به هیدروسل، دما و شرایط پخت.

مواد و وسایل لازم

همزن مکانیکی (الکتریکی)، راکتور استیلی بافل‌دار یک لیتری، آون الکتریکی 200°C ، جک آزمایشگاهی، دستگاه pH متر و الکتروود pH، وسایل و لوازم شیشه‌ای آزمایشگاهی، بومه سنج، مخزن تغذیه سدیم سیلیکات به راکتور با شدت جریان قابل تنظیم،

دارای مقداری حلال اضافی (برای مثال متانول) در یک اتوکلاو قرار داده می‌شود (مقداری حلال اضافی مصرف می‌شود تا تبخیری که در زمان انتقال فاز صورت می‌پذیرد باعث انقباض نشود) آنگاه به ظرف دارای ژل CO_2 مایع در دمای 40°C تا 10°C و فشار حدود 100 Bar پمپ می‌شود (مرحله ۱ در شکل ۶) سپس شیر خروجی باز می‌شود تا حلال استخراج شده توسط CO_2 خارج شود هنگامی که حلال به طور کامل جای خود را به CO_2 داد پمپ خاموش می‌شود و دما تا 40°C (دمایی بیشتر از دمای بحرانی CO_2 یعنی 31°C) افزایش می‌یابد و فشار در حدود 100 Bar ثابت نگه داشته می‌شود (مرحله ۲ در شکل ۶) در این دما پس از اطمینان از انتقال CO_2 به حالت فوق بحرانی به آهستگی فشار کاهش می‌یابد (مرحله ۳ در شکل ۶) و وقتی که فشار محفظه به فشار محیط رسید آنگاه سامانه تا دمای محیط سرد می‌شود (مرحله ۴ در شکل ۶) آئروژل به دست آمده از این روش آب دوست می‌باشد. در دو دهه اخیر فرایند LTSCD بهینه شده و به جای استفاده از کربن‌دی‌اکسید فوق بحرانی از کربن‌دی‌اکسید مایع استفاده شده است [۱۴] در این مورد مرحله‌های گرم و سرد کردن می‌تواند حذف شود و در فرایند تولید پیوسته CO_2 می‌تواند بازیافت شود. برتری‌های استفاده از استخراج با سیال فوق بحرانی کربن‌دی‌اکسید، گزینشی بودن استخراج، دمای پایین و طبیعت خنثی CO_2 فوق بحرانی می‌باشد که کاربرد وسیعی را نیز در صنایع هسته‌ای باعث شده است [۱۵]. همچنین به‌طور کل کاربرد سیال‌های فوق بحرانی در استخراج مواد در صنایع غذایی و صنایع شیمیایی به‌طور گسترده رواج یافته است [۱۶].

انعقاد هیدروسل و عامل‌های مؤثر بر آن

تهیه آئروژل با استفاده از سیلیکا هیدروسل یکی از روش‌های ارزان قیمت محسوب می‌شود، در نتیجه بررسی عامل‌های مؤثر بر انعقاد این نوع هیدروسل به منظور رسیدن به سیلیکاژل با دانسیته پایین از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌باشد: در انجام مرحله‌های ساخت سیلیکاژل، پس از انتخاب روش مناسب، لازم است غلظت و نوع اسید، غلظت و نوع ماده سیلیکونی، دما، سرعت هم زدن مواد، pH نهایی و غیره مشخص شود زمان انعقاد مناسب هیدروسل یعنی مدت زمانی که بسیار متفاوت بوده و از حد چند ثانیه تا چندین ساعت تغییر می‌کند، از این پارامترها تأثیر می‌پذیرد. زمان انعقاد متفاوت هیدروسل، ویژگی‌های متفاوتی مانند رنگ، سختی، الاستیسیته و کشسانی، همگن بودن و غیره را ایجاد می‌نماید

عامل‌های گوناگون، کلیه آزمایش‌های زیر همانند آزمایش ۱ صورت پذیرفته‌اند.

بررسی اثر دمای واکنش

دما در مرحله‌های گوناگون تهیه با انجام آزمایش‌های ۶ و ۷ مورد بررسی قرار گرفتند، این آزمایش‌ها با اسید بومه ۱۴ درجه و سدیم سیلیکات بومه ۱۸ درجه در حمام آب، یخ و نمک (دمای °C) و حمام آب و یخ (دمای °C) انجام شدند (pH نهایی سل ۵/۲ می‌باشد). نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است.

بررسی اثر شرایط تعریق

هیدروژل تهیه شده با نگهداری در شرایط گوناگون می‌تواند ویژگی‌های متفاوتی را در فراورده‌ی نهایی سبب شود. بررسی شرایط تعریق و یا ماندگاری در آزمایش‌های ۸ و ۹ صورت پذیرفت. قبل از انجام شستشو، ژل تهیه شده به دو قسمت تقسیم شد. یک قسمت در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت و قسمت دیگر در آن در دمای ۵۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. با یادداشت وزن اولیه، در فاصله‌های ۳۰ دقیقه یک‌بار نمونه توزین شد تا زمانی که ۵۰ درصد وزن آن کاهش یافت. سپس هر دو نمونه شستشو داده شدند و بعد از شستشو، نمونه‌ها وارد مرحله پخت شدند و پخت صورت گرفت. (pH نهایی سل ۴/۲ می‌باشد). نتیجه‌ها در جدول ۱ درج شده است.

بررسی اثر دما و شرایط پخت

چگونگی اعمال دما در مرحله پخت نیز از عامل‌های مؤثر در ویژگی‌های فراورده‌ی نهایی می‌باشد طی آزمایش‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ این عامل مورد بررسی قرار گرفت. پس از نمک زدایی، ژل به سه بخش تقسیم شد تا سه نوع پخت روی آن‌ها صورت گیرد. مرحله پخت معمولی: در این مرحله، ابتدا نمونه به مدت ۲ ساعت در آن با دمای °C ۷۰ قرار گرفت سپس ۱/۵ ساعت در دمای °C ۹۰ و ۴۵ دقیقه در دمای ۱۱۰ درجه، ۴۵ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه و سرانجام ۴۵ دقیقه در دمای ۱۴۵ درجه، پخت شد. مرحله پخت سریع: در این مرحله نمونه به مدت ۲ ساعت در آن با دمای °C ۷۰ و بعد ۱ ساعت در دمای °C ۱۴۵ پخت شد. مرحله پخت نیمه سریع: در این مرحله نمونه به مدت ۳ ساعت در آن با دمای °C ۱۴۵ پخت شد. (pH نهایی سل ۴/۲). نتیجه‌ها در جدول ۱ درج شده است.

ترمومتر، ساعت آزمایشگاهی، آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی با گلوله‌های سرامیکی، الک‌های آزمایشگاهی با مش بالا، ترموکوپل با دمای °C ۴۰۰، فشار سنج Bar ۸۰، راکتور تحت فشار با ظرفیت ۴۰۰ mL، حمام شن، محفظه جذب رطوبت با رطوبت نسبی ۶۰٪، پمپ خلاء، ترازوی دقیق ۴ رقم اعشار، سولفوریک اسید غلیظ، سدیم سیلیکات ۴۰٪، محلول سدیم هیدروکسید، محلول باریم کلرید ۱۰٪، محلول‌های بافر با pH=۴ و ۷ برای واسنجی pH متر، الکل (اتانول)، استن و محلول آمونیاک.

آزمایش‌ها

بررسی اثرهای غلظت مواد اولیه

به منظور بررسی اثرهای غلظت مواد اولیه آزمایش‌های ۱ تا ۵ اجرا شد. برای انجام آزمایش‌ها ابتداء مواد اولیه مصرفی رقیق‌سازی شد، سولفوریک اسید ۹۸٪ توسط آب به حدود ۲۰٪ یا بومه (Be) ۱۴ درجه و سدیم سیلیکات ۴۴٪ نیز با آب به بومه (Be) ۱۸ درجه رقیق شدند.

۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید بومه ۱۴ درجه در داخل ظرف واکنش قرار داده شد سپس هم‌زن مکانیکی و الکتروود pH متر واسنجی شده داخل آن قرار داده شد به طوری که در تماس با هم نباشند. ساعت آزمایشگاهی به کار انداخته شد و سدیم سیلیکات به آرامی به ظرف واکنش افزوده شد. سرعت ریختن سدیم سیلیکات در ابتدای واکنش زیاد بود ولی در پایان به صورت قطره‌ای افزوده شد. افزودن سدیم سیلیکات باید به گونه‌ای می‌بود که واکنش در مدت تعیین شده (۱۰ دقیقه) انجام شود و سرانجام pH سل به مقدار مورد نظر (pH=۴/۱) برسد. پس از پایان واکنش، سل به ظرف دیگر انتقال یافته و زمان گیرش ژل نیز یادداشت شد. پس از بستن ژل، به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار داده شد و سپس مراحل شستشو (۲ روز با آب و اسید HCl و یک روز با آب معمولی) انجام شد. شستشو با آب تا جایی ادامه یافت که ژل‌ها در حد آب شهری، نمک زدایی شوند که این موضوع با انجام آزمون باریم کلرید بر روی مقداری از آب شستشو امتحان شد. پس از نمک زدایی ژل‌ها، مرحله پخت آغاز شد به این صورت که به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۷۰ و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۱۴۵ در داخل آن قرار داده شد. پس از پایان، دانسیته و جذب رطوبت نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های ۲ تا ۵ با تغییر غلظت، همانند آزمایش ۱ انجام شدند. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۱ درج شده است. در بررسی

جدول ۱- نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده.

شماره آزمایش	غلظت مواد اولیه		حجم مصرفی (mL)		پخت			زمان گیرش ژل (min)	دمای حمام (°C)	شرایط تعریق	شرایط شستشو	pH سل	دانسیته (g/cm ³)	درصد جذب (RH = %۶۰, T=۲۵°C)
	اسید	سیلیکات	اسید	سیلیکات	دما (°C)	زمان (min)	سیکل							
۱	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۵۷۵	۲۶
۲	Be۱۲	Be۱۶	۵۰	۱۴۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۳۱	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۵۴۶	۱۷٫۲۰
۳	Be۸	Be۱۲	۵۰	۱۴۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۱۴۰	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۵۳۴	۱۴٫۱۰
۴	Be۵	Be۹	۵۰	۱۴۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۱۲	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۴۸۶	۱۳٫۲۱
۵	Be۵	Be۵	۵۰	۱۶۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۳۱۵	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۴۲۴	۱۱٫۵۰
۶	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۷	۰	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۵٫۲	۰٫۵۰۸	۱۷٫۴۰
۷	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۷	۴	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۵٫۲	۰٫۴۶۲	۱۲٫۱۹
۸	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۷۵۸	۲۶٫۹۳
۹	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۷	-	۸ ساعت در ۵۵ °C	آب+اسید	۴٫۱	۰٫۷۷۵	۲۷٫۴۴
۱۰	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۱۰ ۱۲۰ ۱۵۰	۱۲۰ ۹۰ ۴۵ ۴۵	سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۲	۰٫۷۶۳	۲۶٫۹۳
۱۱	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	نیمه سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۲	۰٫۸۰۷	۲۷٫۰۸
۱۲	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۱۴۵	۱۸۰	سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۲	۰٫۷۹۲	۲۹٫۶۴
۱۳	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	نیمه سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید هولدی ۴٫۲	۴٫۲	۰٫۸۰۷	۳۰٫۲۶
۱۴	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	نیمه سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید	۴٫۲	۰٫۷۶۰	۲۶٫۹۹
۱۵	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	نیمه سریع	۲۷	-	۲۴ ساعت در محیط	آب+اسید+تانول	۴٫۲	۰٫۴۴۰	۲۸٫۰۷۳
۱۶	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۷	-	۲۴ ساعت در آمونیاک	آب+آمونیاک	۴٫۱	۰٫۴۷۱	۹٫۹۸
۱۷	Be۱۴	Be۱۸	۵۰	۱۵۰	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۲۷	-	۲۴ ساعت در آمونیاک جوش	آب+آمونیاک	۴٫۱	۰٫۳۷	۱۱٫۰۸

بررسی اثر هوادهی و شستشو

الکل با آب و تهیه الکوژل در کاهش دانسیته مؤثر بوده است. با توجه به اینکه حجم حفره‌ها با افزایش pH واکنش افزایش می‌یابد و از سویی در مرحله خشک شدن در اثر کشش سطحی آب یا حلال موجود در حفره‌ها، شبکه دچار تجمع شده و دانسیته افزایش می‌یابد در نتیجه در بهینه‌سازی روش ساخت، کاهش اثر عامل‌های مؤثر بر انقباض ژل طی آزمایش‌های ۱۸، ۱۹ و ۲۰ مورد بررسی قرار گرفتند.

این آزمایش‌ها نیز همانند آزمایش ۱ انجام گرفتند با این تفاوت که در آزمایش ۱۸ زمان واکنش ۳ دقیقه و pH واکنش ۵٫۹ انتخاب شد. هیدروسل تهیه شده در دمای محیط (۲۰°C) طی زمان ۳۰ ثانیه به هیدروژل تبدیل شد و بعد از مدت ۶ ساعت برای شستشو (نمک زدایی) اقدام شد هیدروژل توسط آب شهر با pH=۸٫۵-۹ (pH آب با محلول سدیم هیدروکسید تنظیم شد) طی مدت ۴۸ ساعت نمک زدایی شد، هیدروژل‌های نمک‌زدایی شده توسط آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی در مدت ۲ ساعت خرد شد، سپس توسط اتانول با جایگزینی الکل با آب الکوژل تهیه شد. مقداری از نمونه در آن معمولی در سیکل معمولی خشک شد دانه‌های پودر خشک شده به هم چسبیده بودند که پس از سایش و جدایش دانسیته نمونه 0.35 g/cm^3 تعیین شد و ظرفیت جذب در رطوبت نسبی (RH=۶۰٪) برابر با ۲۰ بود. مقداری دیگر از نمونه الکوژل تهیه شده، بر روی صفحه داغ (۴۰°C) اسپری شد و پودر خشک شده پس از جمع آوری از دانسیته 0.30 g/cm^3 و جذب ۹٪ در رطوبت نسبی ۶۰٪ برخوردار بود. نتیجه‌ها در جدول ۲ درج شده‌است. در آزمایش ۱۹ همانند آزمایش ۱۸ پس از تهیه هیدروژل خرد شده به الکوژل تبدیل شد و مقدار ۳۷۰ میلی لیتر الکوژل درون راکتور فشار بالا به ظرفیت ۳۸۰ میلی لیتر مجهز به فشار سنج قرار داده و در حمام شن، دما افزایش یافت. با افزایش دما، فشار درون راکتور نیز افزایش یافت، در نقطه ۲۰°C و فشار ۲۵ Bar نمونه پودری شکل به دست آمد با کاهش فشار و دما نمونه تخلیه و دانسیته آن 0.24 g/cm^3 تعیین شد. با توجه به اینکه دمای بحرانی اتانول $T_c=233^\circ\text{C}$ و فشار بحرانی آن $P_c=63 \text{ Bar}$ می‌باشد و امکانات موجود رسیدن به این نقطه را ممکن ساخت در نتیجه استفاده از حلال دیگری که با آب قابل امتزاج بوده و دما و فشار بحرانی پایین‌تر داشته باشد مانند استن (مورد نظر قرار گرفت. در آزمایش ۲۰ همانند آزمایش ۱۸، هیدروژل خرد شده به استوژل تبدیل شد و مقدار ۳۰۰ میلی لیتر استوژل درون راکتور فشار بالا قرار داده شد

محیط شستشو افزون بر دمای محیط از نظر اسیدی و قلیایی بودن در تعیین ویژگی‌های فراورده‌ی سیلیکاژل مؤثر می‌باشد نتیجه‌های آزمایش‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ بررسی این موضوع را نشان می‌دهند. پس از تهیه سل (pH نهایی ۴/۲)، نمونه به ۲ قسمت شد. یک قسمت آن هوادهی شد تا به ژل تبدیل شود و قسمت دیگر با روش معمول همانند آزمایش‌های قبل به هیدروژل تبدیل شد. آنگاه به ۲ قسمت تقسیم شد، یک قسمت با آب و اسید (pH=۲-۳) به طور معمولی شستشو داده شد. قسمت دیگر بعد از شستشوی معمولی، با اتانول شستشو شد و سرانجام نمونه‌ها به روش مرحله نیمه سریع پخت شد. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش در جدول ۱ آمده است.

بررسی اثر استفاده از آمونیاک

اثر آمونیاک به عنوان یک قلیای ضعیف برای افزایش حجم حفره‌ها و کاهش دانسیته به طور ویژه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های آزمایش‌های ۱۶ و ۱۷ اثر pH محیط شستشو را نشان می‌دهند. پس از نمک زدایی، ژل به دو قسمت تقسیم شد. قسمت اول، ۲۴ ساعت در آمونیاک قرار داده (آزمایش ۱۶) و قسمت دیگر افزون بر ۲۴ ساعتی که در آمونیاک می‌ماند، یک ساعت در آمونیاک جوشانده شد (آزمایش ۱۷) و دانسیته هر دو اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش‌ها در جدول ۱ درج شده است.

روش اندازه‌گیری درصد جذب رطوبت نمونه‌های تهیه شده

تعیین درصد جذب نمونه در رطوبت نسبی ۶۰٪ (RH=۶۰٪):

وزن شیشه ساعت خالی = A

وزن شیشه ساعت + سیلیکاژل (قبل از گرما) = B

وزن شیشه ساعت + سیلیکاژل (پس از ۳ ساعت

در دمای 145°C) = C

وزن شیشه ساعت + سیلیکاژل (پس از ۲۴ ساعت

در دسیکاتور RH=۶۰٪) = D

= درصد جذب رطوبت در RH=۶۰٪

$$\text{درصد جذب رطوبت} = \frac{D - C}{C - A} \times 100$$

بهینه‌سازی روش ساخت آزمایشگاهی

نتیجه‌های به دست آمده از ۱۷ آزمایش انجام شده نشان می‌دهند که استفاده از محیط قلیایی در مرحله شستشو و نیز جایگزینی

جدول ۲- نتیجه‌های آزمایش‌های بهینه.

شماره آزمایش	غلظت مواد اولیه		حجم مصرفی (mL)		پخت				زمان گزینش (s)	زمان آسیاب کردن (h)	شرایط توزین	شرایط شستشو	pH مصل	اندازه ذرات (μ)	سطح فعال (m ² /g) (مؤثر)	دانسیته (g/cm ³)	درصد جذب (RH = % 7.1-78 °C)
	اسید	سیلیکات	اسید	سیلیکات	فشار (Bar)	دما (°C)	زمان (min)	سیکل									
۱۸	Be14	Be18	۵۰	۱۵۰	۱	۷۰ ۱۴۵	۱۲۰ ۶۰	معمولی	۳۰	۲	۶ ساعت در محیط	آب+قلیا+اتانول	۵۹	-	-	۰.۳۵	۲۰
Merge cells	Merge cells	Merge cells	Merge cells	Merge cells	۱	۴۰۰	لحظه‌ای	پاشش بر صفحه ۴۰۰°C	۳۰	۲	۶ ساعت در محیط	آب+قلیا+اتانول	۵۹	-	-	۰.۳۵	۹
۱۹	Be14	Be18	۵۰	۱۵۰	<۵۰	۲۳۳	۵	حوالی فوق بحرانی اتانول	۳۰	۲	۶ ساعت در محیط	آب+قلیا+اتانول	۴۹	-	-	۰.۳۴	-
۲۰	Be14	Be18	۵۰	۱۵۰	۴۳	۲۳۵	۵	فوق بحرانی استن	۳۰	۲	۶ ساعت در محیط	آب+قلیا+استن	۴۹	۱۷	۲۳۰	۰.۱۸	۷.۵

هر چه غلظت اسید و باز افزایش یابد، امکان ایجاد پیوند افزایش می‌یابد. در واقع غلظت مواد اولیه زیاد می‌شود و عامل OH متصل به Si بیشتر می‌شود و درصد جذب افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر اتصال‌های Si-O-Si زیاد شده و ساختار شبکه‌ای نیز زیاد می‌شود و دانسیته بالا می‌رود. به دلیل درصد زیاد سیلیکات، سطح بزرگتر می‌شود و OH بیشتری وجود خواهد داشت. در نتیجه جذب سطحی افزایش می‌یابد، زیرا جذب با وجود گروه‌های OH (سایت فعال) ارتباط مستقیم دارد.

ب- با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های ۶ و ۷ جدول ۱ دیده می‌شود: دما اثر روشنی در واکنش‌ها دارد. واکنش تولید آئروژل یک واکنش گرمازا است و وقتی محتوای ظرف واکنش سرد شود (صفر درجه) واکنش به سمت تولید فراورده‌ی بیشتری می‌رود و تشکیل شبکه‌های بیشتری می‌دهد، در نتیجه دانسیته بالا می‌رود. همچنین با بالا رفتن سطح فعال (مؤثر) و افزایش تعداد سایت‌های فعال OH درصد جذب نیز افزایش می‌یابد.

ج- با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ جدول ۱ دیده می‌شود:

با افزایش دما، فشار نیز افزایش یافت، به صورت دستی توسط شیر تخلیه فشار ثابت نگهداشته شد تا دما به نقطه 235°C برسد در این دما هنگامی که فشار نیز در ۴۳Bar تثبیت شد دوباره با باز کردن کامل شیر تخلیه در دمای ثابت (235°C) فشار در محفظه به فشار محیط تقلیل یافت و فشار نسبی به صفر رسید سپس با اعمال خلأ (۱۰۰mBar) استن درون محفظه تخلیه شد. نمونه پودر کلوخه‌ای ولی پوک با عنوان AG-06 با دانسیته 0.118g/cm^3 به دست آمد ظرفیت جذب نمونه در رطوبت نسبی $\text{RH}=\%6.0$ برابر با $0.7/3$ ٪، سطح فعال (مؤثر) آن برابر با $230.5\text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه متوسط ذره‌ها نیز $17/19$ میکرون تعیین شد (جدول ۲).

اسناد مربوط به اندازه‌گیری سطح فعال (مؤثر) و اندازه ذره‌ها به پیوست آمده‌اند.

نتیجه‌ها و بحث

الف- با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های ۱ تا ۵ جدول ۱ دیده می‌شود:

با روش‌های گوناگون مانند کاهش بومه اسید و باز، بالا بردن دمای واکنش، جلوگیری از فرایند تعریق، هوادهی، استفاده از اتانول در مرحله شستشو و یا ترکیبی از این موارد می‌توان دانسیته سیلیکاژل را کاهش داد. اما ویژگی‌های مهم دیگری نیز وجود دارد که با کاهش دانسیته، آنها نیز باید کنترل و پهنه شوند، یکی از این ویژگی‌های بسیار مهم که کاربرد سیلیکاژل تا حد زیادی به آن بستگی دارد، ظرفیت جذب رطوبت می‌باشد. در بیشتر موارد دیده می‌شود که با کاهش دانسیته، درصد جذب نیز کاهش پیدا می‌کند. به جز در پخت معمولی به همراه فرایند هوادهی و استفاده از الکل، فرایند هوادهی می‌تواند اندکی دانسیته را پایین بیاورد بدون آن که کاهش چشمگیری در جذب ایجاد کند، به ویژه اگر به همراه گیرش سریع باشد. استفاده از اتانول افزون بر این که درصد جذب را از حالت معمولی اندکی بالاتر می‌برد، دانسیته را به مقدار چشمگیری کاهش می‌دهد. استفاده از حلال آلی به منظور کاهش اثر کشش سطحی سیال مایع با جداره حفره‌ها سبب کاهش جمع شدگی یا کاهش انقباض ژل به هنگام پخت می‌شود. در نتیجه جایگزین نمودن اتانول یا استن به جای آب در هیدروژل‌های نمک زدایی شده و نیز اعمال دما و فشار بحرانی در هنگام پخت الکوژل‌ها یا استوژل‌های تهیه شده اگرچه کاهش ظرفیت جذب را به همراه دارد، اما کاهش چشمگیری در دانسیته فرآورده را سبب می‌شود. البته استفاده از استن به دلیل پایین بودن نقطه بحرانی این حلال نسبت به اتانول برتری دارد. شایان گفتن است که ایجاد محیط قلیایی در هنگام نمک زدایی باعث افزایش قطر و حجم حفره‌ها می‌شود که خود در کاهش دانسیته مؤثر است. به طور کلی می‌توان گفت عامل‌هایی مانند زمان گیرش تند، قلیایی بودن محیط شستشو، استفاده از حلال‌های با کشش سطحی کمتر به جای آب موجود در هیدروژل و نیز پخت در دما و فشار بحرانی این حلال‌ها، در کاهش دانسیته فرآورده‌ی سیلیکاژل بسیار مؤثر می‌باشند، اما هیچ یک از عامل‌های یاد شده به اندازه اعمال فشار و دما در نقطه بحرانی در کاهش دانسیته اثر بخش نمی‌باشند.

در حالت عادی مولکول‌ها همدیگر را پیدا کرده و پیوند عرضی تشکیل می‌دهند و پلیمریزاسیون معدنی انجام می‌شود، اما در حالت هوادهی، حباب‌های ایجاد شده، مانع رسیدن مولکول‌ها به هم می‌شود و در نتیجه پلیمریزاسیون به خوبی انجام نمی‌شود و دانسیته کمتر می‌شود. استفاده از حلال آلی باعث می‌شود کشش سطحی کاهش یابد و همچنین با برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH هیدروژل و H₂O خروج آب راحت‌تر صورت می‌پذیرد و باعث کاهش دانسیته و درصد جذب می‌شود.

د - با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های ۱۶ و ۱۷ جدول ۱ دیده می‌شود:

آمونیاک باعث جابه‌جایی هسته‌ها و بزرگ شدن حفره‌ها می‌شود. چون آمونیاک قلیایی است باعث تخریب برخی ساختارهای داخل هیدروژل می‌شود که منجر به ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر و دانسیته کمتر می‌شود. تبخیر آمونیاک نیز باعث ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر و افزایش حجم حفره‌ها می‌شود و دانسیته کاهش بیشتری نشان می‌دهد (آزمایش شماره ۱۷).

ه - پخت نهایی در نقطه بحرانی حلال محتوی در شبکه ژل، نقش مؤثری در کاهش دانسیته ایفا می‌نماید. مقایسه نتیجه‌های آزمایش‌های ۱۹ و ۲۰ نشان می‌دهد اگرچه در آزمایش ۱۹ دما و فشار پخت نسبت به آزمایش ۲۰ بالاتر می‌باشد اما به دلیل نرسیدن به نقطه بحرانی اتانول ($P_c = 63 \text{ Bar}$ و $T_c = 243 \text{ }^\circ\text{C}$) دانسیته نمونه کمتر کاهش یافته‌است.

نتیجه‌گیری

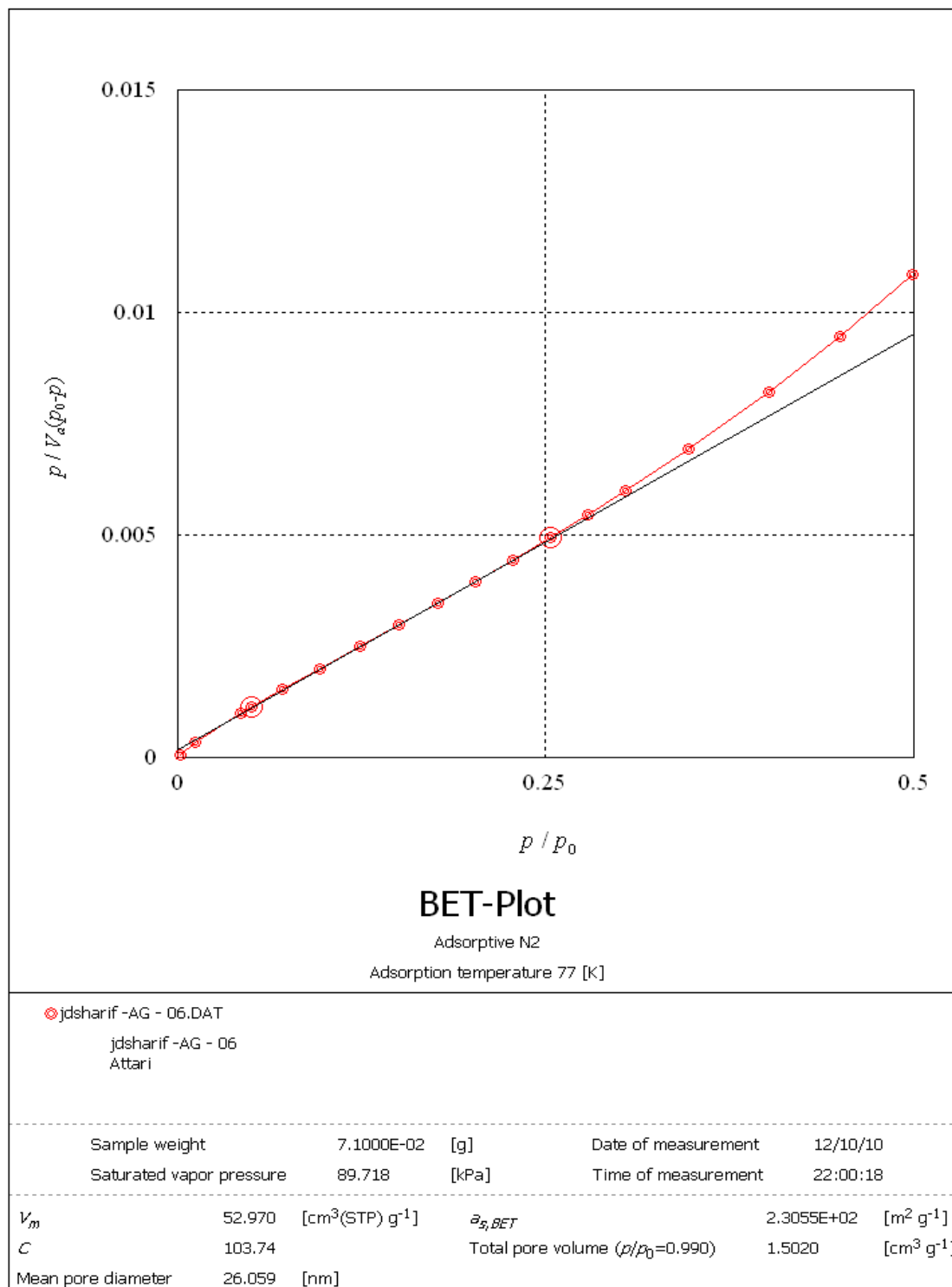
سیلیکاژل طی مراحل گوناگون (۱- تهیه سیلیکاسل ۲- انعقاد ۳- نمک زدایی ۴- ماندگاری و ۵- پخت نهایی) تهیه می‌شود. نوع مواد اولیه مصرفی، هر یک از این مرحله‌ها را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد در حال حاضر، استفاده از ارگانوسیلیکون‌ها به عنوان منشاء سیلیکون در تهیه سیلیکاژل با دانسیته پایین در جهان بسیار متداول می‌باشد، اما استفاده از این ماده در داخل کشور به دلیل گران بودن آن و نیز به‌کارگیری شرایط عملیاتی کنترل شده در فرایند تولید فرآورده، در عمل امکان‌پذیر نمی‌باشد، در صورتی که استفاده از سدیم سیلیکات و سولفوریک اسید به دلیل ارزانی و تولید داخل و سادگی فرایند، روشی مناسب و بومی می‌باشد؛ در این روش با تنظیم عامل‌های مؤثر، دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر امکان‌پذیر خواهد بود. در مرحله پخت نیز تنها با اعمال گرما به یک محفظه آب بندی شده (راکتور تحت فشار) محتوی استوژل یا الکوژل، فشار افزایش می‌یابد و مقدار آن توسط شیر تخلیه کنترل می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۹

پیوست: نتیجه‌های آزمایش‌های شیمی فیزیکی و اندازه ذره‌های نمونه AG-06

[5.3.2.0] Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software

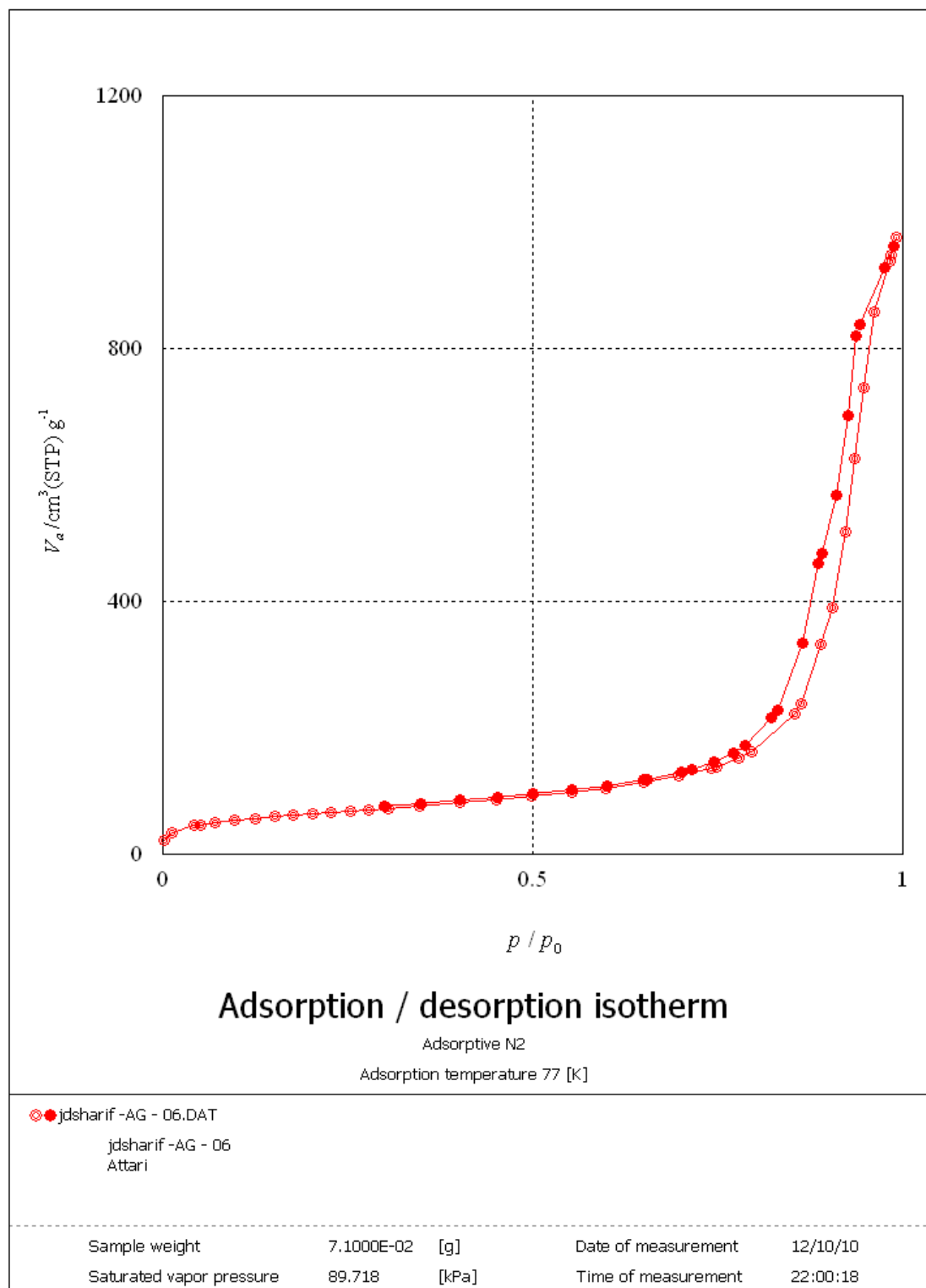
BEL Japan, Inc.



شکل پ ۱- نتیجه آزمایش شیمی فیزیکی نمونه AG-06.

[5.3.2.0] Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software

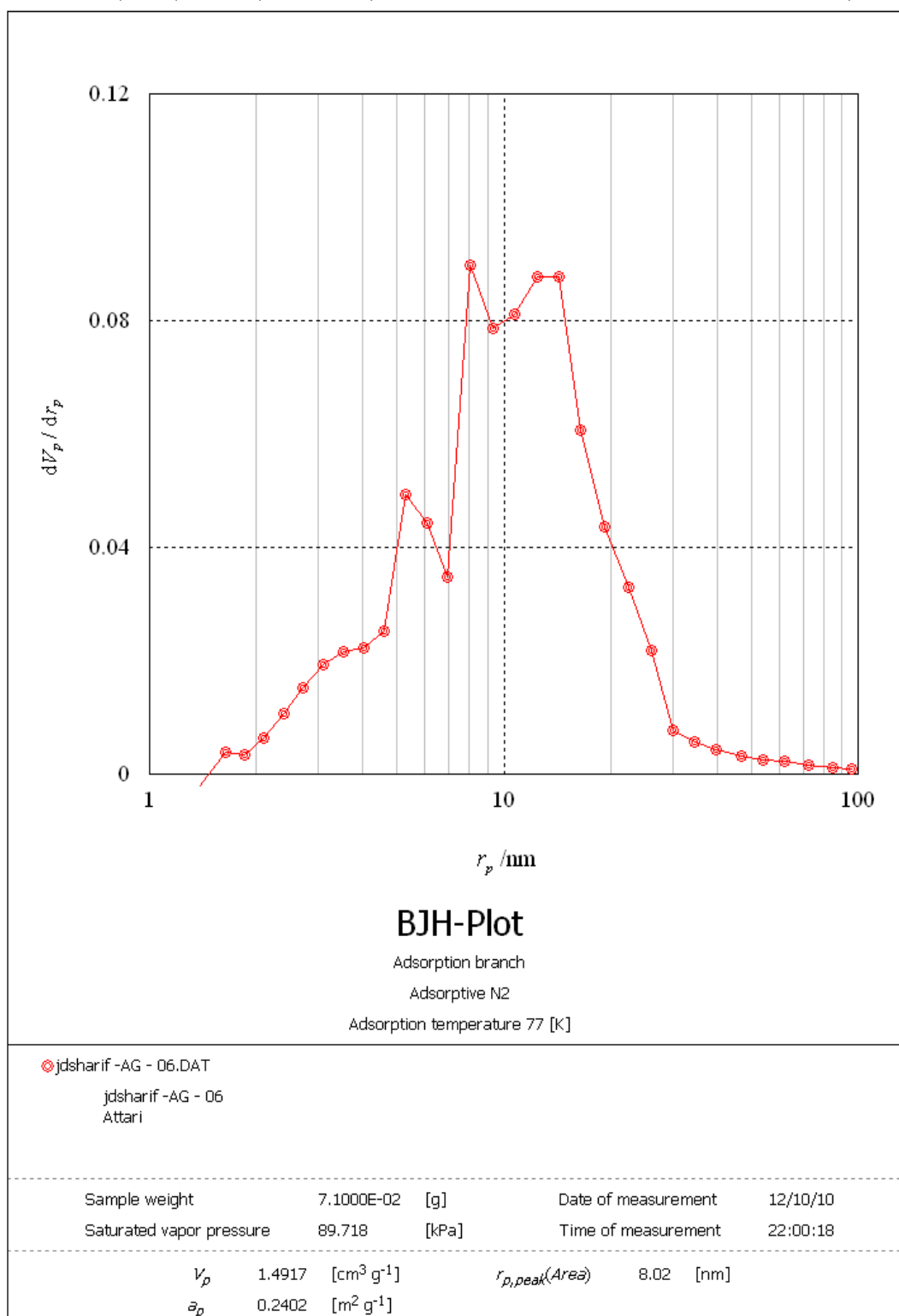
BEL Japan, Inc.



شکل پ ۲- نتیجه آزمایش‌های شیمی فیزیکی نمونه AG-06.

[5.3.2.0] Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software

BEL Japan, Inc.



شکل پ ۳- نتیجه آزمایش شیمی فیزیکی نمونه AG-06.



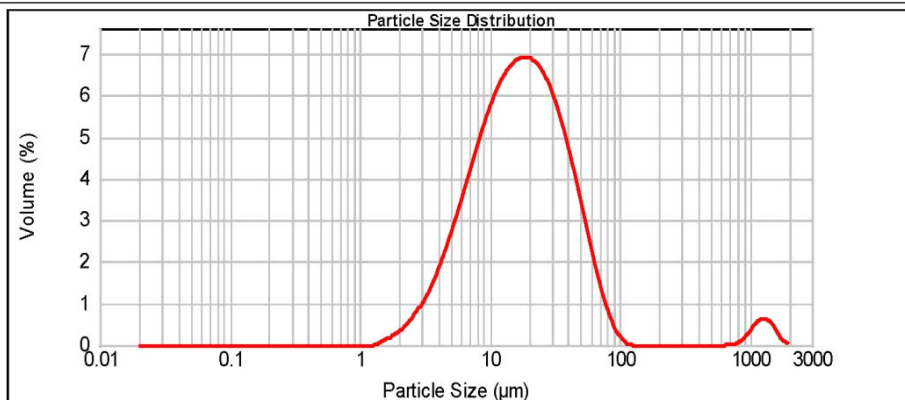
Result Analysis Report

Sample Name: AG-06 - Average
SOP Name: AG-06
Measured: 2012/01/01 12:45:27 E.U.
Sample Source & type: Factory = COLOR RESEARCH
Measured by: Central Lab
Analysed: 2012/01/01 12:45:28 E.U.
Sample bulk lot ref: 123-ABC
Result Source: Averaged

Particle Name: Fraunhofer
Accessory Name: Hydro 2000µP (A)
Analysis model: General purpose
Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 0.000
Absorption: 0
Size range: 0.020 to 2000.000 µm
Obscuration: 8.54 %
Dispersant Name: Water
Dispersant RI: 1.330
Weighted Residual: 0.157 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0.0262 %Vol
Span : 2.514
Uniformity: 2.27
Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.506 m²/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 11.856 µm
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 48.626 µm

d(0.1): 5.548 µm **d(0.5):** 17.185 µm **d(0.9):** 48.753 µm



AG-06 - Average, 2012/01/01 12:45:27 E.U

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	3.40	50.238	2.32	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00	7.962	3.78	56.368	1.80	398.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.01	8.934	4.13	63.246	1.31	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.08	10.024	4.45	70.963	0.88	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.13	11.247	4.72	79.621	0.53	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.13	12.619	4.94	89.337	0.25	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.20	14.159	5.09	100.237	0.07	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.29	15.887	5.18	112.468	0.00	796.214	0.08
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.42	17.825	5.20	126.191	0.00	893.367	0.20
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.57	20.000	5.15	141.589	0.00	1002.374	0.35
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.76	22.440	5.03	158.866	0.00	1124.683	0.46
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.98	25.179	4.84	178.250	0.00	1261.915	0.47
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	1.24	28.251	4.57	200.000	0.00	1415.892	0.37
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	1.54	31.698	4.23	224.404	0.00	1588.656	0.16
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	1.87	35.566	3.82	251.785	0.00	1782.502	0.06
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	2.23	39.905	3.35	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	2.61	44.774	2.85	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	3.01	50.238	2.85	355.656	0.00		

Operator notes:

شکل پ ۴- نتیجه آزمون تعیین اندازه ذرات نمونه AG-06.

مراجع

- [1] Gesser H.D., Goswami P.C., Aerogels and Related Porous Materials, *Chem. Rev.*, **89**, p. 765, (1989).
- [2] Kistler S.S., Coherent Expanded Aerogels and Jellies, *Nature*, **127**, p. 741 (1931).
- [3] Fricke J., "Aerogels: Proceeding of the First International Symposium, Wurzburg, Fed.Rep. of Germany, Sept. 23-25 (1985)", Springer, Berlin, (1986).
- [4] *US Patent 2,093,454* (1937).
- [5] Peri J.B., Infra Red Study of OH and NH₂ Groups on the Surface of a Dry Silica Aerogel, *J. Phys. Chem.*, **70**, p. 2937 (1966).
- [6] Nicolaon G., Teichner S., Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, p. 3107 (1968).
- [7] Brinker C.J., Sherer G.W.; "The Physis and Chemistry of Sol-gel Processing", Academic Press, New York (1990).
- [8] *US Patent 3,672,833* (1972).
- [9] *US Patent 4,327,065* (1982).
- [10] Henning S., "Airglass-Silica Aerogel: a Transparent Heat Insulator", Swedish Council for Building Research, D7: Stockholm, Sweden (1990).
- [11] Barkas W.W., Sorption, Swelling and Elastic Constants of the Cell Wall Materials in Wood, *Trans Farady Soc.*, **42**, p. 147 (1946).
- [12] Bikerman J.J., "Surface Chemistry for Industrial Research", Academic Press NewYork, p. 33 (1948).
- [13] Iller R.K., "The Chemistry of Silica", John Wiley, p. 539 (1979).
- [14] Van Bommel M.J., de Haan A.B., Drying of Silica Aerogel with Supercritical Carbon Dioxide, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, p. 78 (1995).
- [15] عروج، رضا؛ ابوالقاسمی، حسین؛ استخراج لانتانیدها از ماتریس جامد با استفاده از کربن دی‌اکسید فوق بحرانی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۲۸، ص. ۱۰۹ (۱۳۸۸).
- [16] www.daneshju.ir
- [17] Hurd C.B., Marotta A.J., Studies on Silicic Acid Gels XII, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, p. 2767 (1940).
- [18] Hurd C.B., Barclay R.W., Studies on Silicic Acid Gels X, *J. Phys. Chem.*, **44**, p. 84 (1940).