

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА ИЗ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА

Аннотация.

Актуальность и цели. Синтез нанодисперсных порошков аморфного кремнезема является актуальной задачей, так как они отличаются повышенной реакционной активностью. Материалы, полученные из этих порошков, имеют повышенные физико-механические, теплофизические свойства, коррозионную стойкость. Целью настоящей работы являлось изучение оптимальных условий получения порошка тонкодисперсного аморфного кремнезема с низкими затратами энергоресурсов.

Материалы и методы. Аморфный микрокремнезем получен из природного диатомита обработкой водным раствором щелочи при различной температуре, времени термостатирования и соотношения Ж-Т фаз.

Результаты. Установлено, что выход кремнезема зависит от концентрации щелочи, температуры и времени термостатирования. Разработана методика очистки синтезированного кремнезема. Определен элементный и гранулометрический состав кремнезема в зависимости от концентрации щелочи, температуры и времени термостатирования, соотношения жидкой и твердой фаз.

Выводы. Оптимальными условиями получения аморфного тонкодисперсного кремнезема из природного диатомита являются 20 % раствор NaOH, температура термостатирования – 90 °С, время термостатирования – 3 часа, соотношения Ж : Т = 12 : 1. Способ получения кремнезема отличается простотой аппаратного оформления, дешевизной исходного материала, небольшими затратами электроэнергии.

Ключевые слова: аморфный микрокремнезем, природный диатомит, раствор щелочи.

V. P. Selyaev, A. A. Sedova, L. I. Kupriyashkina, A. K. Osipov

EXAMINATION OF CONDITIONS FOR OBTAINING AMORPHOUS SILICA FUME FROM NATURAL DIATOMITE

Abstract.

Background. Synthesis of nanodispersed powders of amorphous silica is an important task, as they have a high reaction activity. The materials, obtained from these powders, have high physico-mechanical, thermal properties, corrosion resistance. The aim of this work is to study the optimal conditions for obtaining fine powder of amorphous silica with low costs of energy.

Materials and methods. Amorphous silica was obtained from natural diatomite through processing by an aqueous solution of alkali at different temperatures, time of incubation and the ratio of G-T phases.

Results. It has been established that the yield of silica depends on the alkali concentration, temperature and time of incubation. The authors have developed a method of purification of the synthesized silica and determined the elemental composition and size distribution of silica, depending on the alkali concentration, temperature and time of incubation, the ratio of liquid and solid phases.

Conclusions. The optimal conditions for obtaining amorphous fine silica from natural diatomite are a 20 % solution of NaOH, thermostating at 90 °C, incubation

time of 3 hours, the ratio $l : s = 12 : 1$. The method of producing silica is characterized by simplicity of hardware design, low cost of raw materials, low cost of electricity.

Key words: amorphous silica fume, natural diatomite, alkali solution.

Кремнезем является одним из распространенных веществ в природе. Он находит широкое применение в современной индустрии, в том числе строительной. Цемент, бетон, силикатные стекла, огнеупоры и теплоизоляция, тонкая и грубая керамика, производимые на основе кремнезема, имеют огромное хозяйственное значение [1].

Кремнеземы нашли широкое применение как сорбенты, селективные поглотители, наполнители и т.д. Их физико-химические свойства обусловлены пористой структурой и развитой поверхностью. Существуют различные способы получения кремнеземов. Классическими являются способы синтеза их из природных кремнийсодержащих пород (диатомита, трепела, нефелина, кварцевого стекла и др.) сплавлением с щелочными плавнями с последующим выделением кремниевой кислоты из плава действием минеральных кислот (HCl , HNO_3). Данные методы трудоемки, энергозатратны. Методы получения кремнезема без сплавления породы являются более экономичными и энергосберегающими. Однако многие из них осуществляются в сложных аппаратах, автоклавах при определенном давлении и т.д. [2–6].

Целью настоящей работы являлось изучение условий получения аморфного кремнезема при малых энергозатратах из доступных и недорогих исходных материалов.

В работе изучены условия получения аморфного кремнезема из диатомита Утесайского месторождения.

Прежде всего сцементированную породу серого цвета дробили, измельчали в шаровой мельнице. Отвешивали 25,00 г (или 50,00 г) порошка диатомита, помещали в коническую колбу, добавляли 300,0 мл раствора гидроксида натрия различной концентрации (10, 20, 30 %), накрывали часовым стеклом и выдерживали в термостате при различной температуре (50, 70, 90 и 145 °C), периодически перемешивая. Время выдерживания – 1, 2, 3 часа.

Для поддержания температуры в работе использовали криотермостат жидкостной ТЖ-ТС-01/16К-40, который предназначен для термостатирования образцов как в собственной ванне, так и во внешних системах с замкнутым или открытым контуром. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Температуру 145 °C создавали смесью $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (350 г + 100 мл). Соотношение жидкой и твердой фаз (Ж : Т) составляло 6 : 1 и 12 : 1 при навеске диатомита 50,00 г и 25,00 г соответственно. По истечении времени отделяли непрореагировавшую часть породы фильтрованием (горячий раствор). Из полученного фильтрата осаждали кремниевую кислоту концентрированной соляной кислотой, промывали 1 % раствором HCl и горячей водой.

Порошок синтезированного микрокремнезема очищали от NaCl методом диализа [7].

Элементный анализ образцов синтезированного микрокремнезема определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARLPerform $\times$ 4200. Размер частиц аморфного микрокремнезема определяли гранулометрическим методом на приборе ShimadzuSALD-3101.

Результаты синтеза кремнезема из природного диатомита в зависимости от концентрации щелочи и температуры представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Выход кремнезема из диатомита в зависимости от концентрации щелочи и температуры ($n = 2$, $\bar{m} = \frac{m_1 + m_2}{2}$, время термостатирования – 2 часа)

№ п/п	$m_{\text{диатомита}}, \text{ г}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\omega (\text{NaOH}), \%$	$\bar{m} (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	$\omega_{\text{выхода}}, \%$
1	50,00	50	10	3,55	7,10
			20	12,68	25,36
			30	20,50	53,00
2	50,00	70	10	14,60	29,20
			20	17,70	35,40
			30	35,12	70,24
3	50,00	90	10	20,40	40,80
			20	25,22	42,44
			30	42,20	84,40
4	25,00	145	10	9,44	37,76
			20	14,21	56,84
			30	20,80	83,20

Таблица 2

Выход кремнезема из диатомита в зависимости от концентрации щелочи и времени термостатирования ($n = 2$, $\bar{m} = \frac{m_1 + m_2}{2}$, $t = 90 ^\circ\text{C}$)

№ п/п	$m_{\text{диатомита}}, \text{ г}$	$\tau, \text{ час}$	$\omega (\text{NaOH}), \%$	$\bar{m} (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	$\omega_{\text{выхода}}, \%$
1	25,00	1	10	1,18	4,72
			20	5,46	21,84
			30	14,20	56,80
2	50,00	2	10	20,39	40,78
			20	25,02	50,44
			30	42,20	84,40
3	25,00	3	10	5,30	21,20
			20	13,97	55,88
			30	20,10	80,40

По экспериментальным данным табл. 1 и 2 сделан вывод, что выход кремнезема из диатомита зависит от концентрации щелочи, температуры и времени термостатирования. Наибольший выход кремнезема получен при следующих условиях: использование 30 % раствора NaOH, время термостатирования – 2 часа, температура – 90 °С, соотношение объемов (Ж : Т) равно 6 : 1 и 12 : 1.

Оптимальные условия получения кремнезема подтвердили с использованием двухфакторного плана эксперимента – метода Коно. Согласно полученным полиномиальным уравнениям были построены графики модифицирования природного диатомита с учетом концентрации щелочи, времени и температуры термостатирования, которые представлены на рис. 1 и 2.

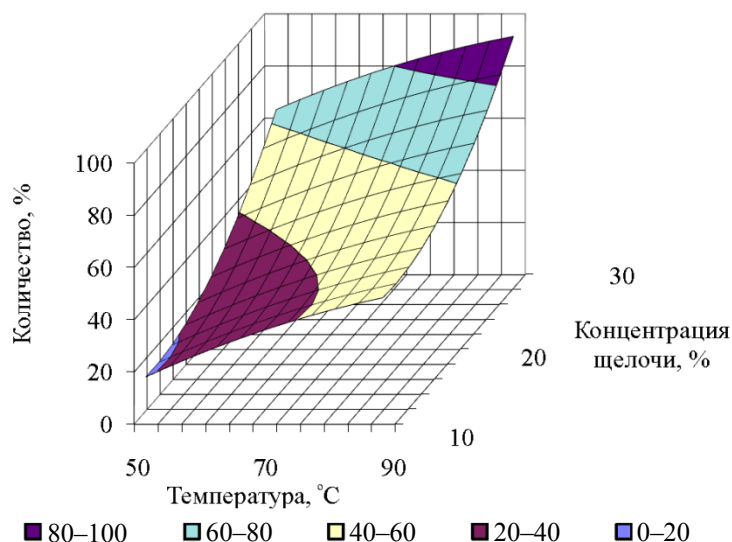


Рис. 1. Зависимость выхода кремнезема от концентрации щелочи и температуры термостатирования

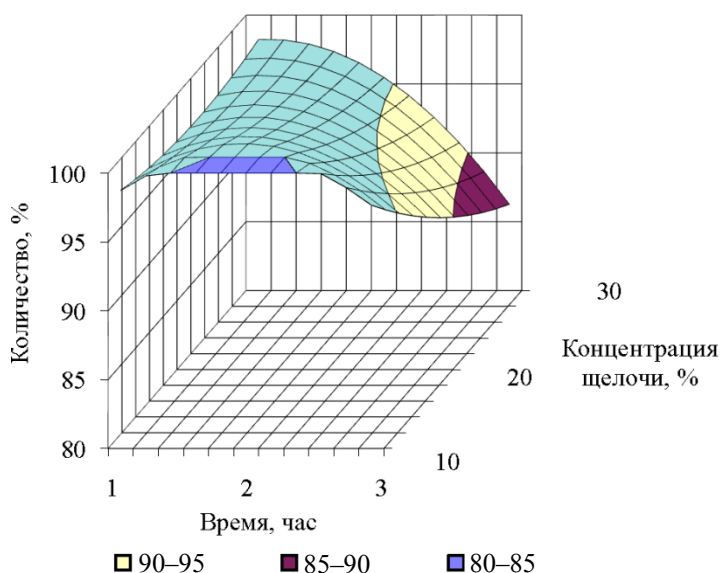


Рис. 2. Зависимость выхода кремнезема от концентрации щелочи и времени термостатирования

Результаты элементного анализа порошков синтезированного аморфного кремнезема по данным рентгенофлуоресцентного метода представлены в табл. 3, по данным которой можно заключить, что кремнезем на 95,00–99,07 % состоит из оксида кремния SiO_2 . Основной примесью является хлорид натрия. Оксиды железа, алюминия, кальция, калия, титана содержатся в небольших количествах, которые можно отнести к микрокомпонентам. Примесь NaCl сорбируется на поверхности аморфного кремнезема в процессе выделения его из щелочного раствора хлористоводородной кислотой. NaCl можно

удалить обильным промыванием осадка горячей водой и методом диализа. При диализе молекулы низкомолекулярного растворенного вещества проходят через мембрану, а коллоидные частицы, неспособные диализировать (проникать через мембрану), остаются за ней в виде очищенного коллоида [7].

Таблица 3

Результаты вымывания Cl^- -ионов из порошка аморфного микрокремнезема
($m = 5$ г; $V(\text{H}_2\text{O}) = 100$ мл; $n = 3$; $p = 0,95$; $t_{p,f} = 4,3$)

τ, час	C(Cl), моль/л	m(Cl), г	ω(Cl), %
2	0,289	1,026 ± 0,019	20,52
4	0,163	0,579 ± 0,012	11,58
6	0,079	0,280 ± 0,009	5,60
8	0,041	0,146 ± 0,007	2,92
10	0,023	0,082 ± 0,009	1,64
12	0,014	0,050 ± 0,009	1,00
14	0,005	0,018 ± 0,005	0,36

Для удаления хлорид ионов из порошка синтезированного кремнезема брали навеску массой 5 г, помещали в стакан, наливали 50 мл дистиллированной воды, содержимое взбалтывали и переносили в мешочек из пергаментной бумаги. Мешочек опускали в стакан со 100 мл дистиллированной воды. Через каждые 2 часа определяли концентрацию хлорид-ионов по методу Мора и массовую долю Cl^- -ионов в воде. С целью повышения интенсификации процесса мешочек переносили в другой стакан с чистой водой. Операцию повторяли до полного удаления Cl^- -ионов из анализируемого образца.

Важной характеристикой дисперсной системы кремнезема является размер частиц [8]. Меньший размер частиц означает большую удельную поверхность, которая во многом определяет свойства кремнезема. Изучение гранулометрического состава и размера частиц синтезированного кремнезема в зависимости от условий его получения показало, что размер частиц зависит от концентрации щелочи, температуры и времени термостатирования. Влияние концентрации щелочи и температуры на размер частиц кремнезема представлен в табл. 4.

Из табл. 5 видно, что образцы кремнезема, полученные при различной концентрации щелочи (10, 20, 30 %), при одинаковой температуре и времени термостатирования (2 часа), при соотношении Ж : Т = 6 : 1 состоят из частиц, диаметр которых больше 100 нм и увеличивается с повышением концентрации щелочи и температуры. С повышением температуры термостатирования до 145 °С синтезированный кремнезем состоит из частиц, средний диаметр которых превышает 100 нм, не зависимо от того, что образец получен из разбавленных растворов при соотношении Ж : Т = 12 : 1. Отсюда следует, что повышение температуры термостатирования способствует увеличению диаметра частиц.

Результаты анализа порошков кремнезема, полученные из разбавленных растворов, при соотношении Ж : Т = 12 : 1, при температуре ≤ 90 °С свидетельствуют о том, что кремнезем состоит почти на 100 % из наночастиц (табл. 5).

Таблица 4

Размеры частиц аморфного микрокремнезема, полученного из природного диатомита при различной температуре и концентрации щелочи

($m_{\text{диатомита}} = 50,00 \text{ г}$ (1, 2, 3) и $25,00 \text{ г}$ (4);

Ж : Т = 6 : 1 и 12 : 1 соответственно)

№ п/п	t, °C	τ, ч	С, NaOH, %	Диаметр частиц			
				мкм	W, %		
					25	50	75
1	50	2	10	0,087–0,121	0,100	0,111	0,123
			20	0,260–0,325	0,283	0,319	0,357
			30	0,325–0,451	0,389	0,439	0,491
2	70	2	10	0,291–0,404	0,340	0,378	0,434
			20	0,291–0,404	0,335	0,370	0,419
			30	0,260–0,362	0,284	0,320	0,358
3	90	2	10	0,291–0,404	0,343	0,382	0,438
			20	0,291–0,404	0,337	0,376	0,431
			30	1,690–3,271	2,857	4,031	6,347
4	145	2	10	0,078–0,108	0,089	0,101	0,116
			20	0,260–0,404	0,338	0,384	0,448
			30	0,260–0,404	0,335	0,370	0,419

Таблица 5

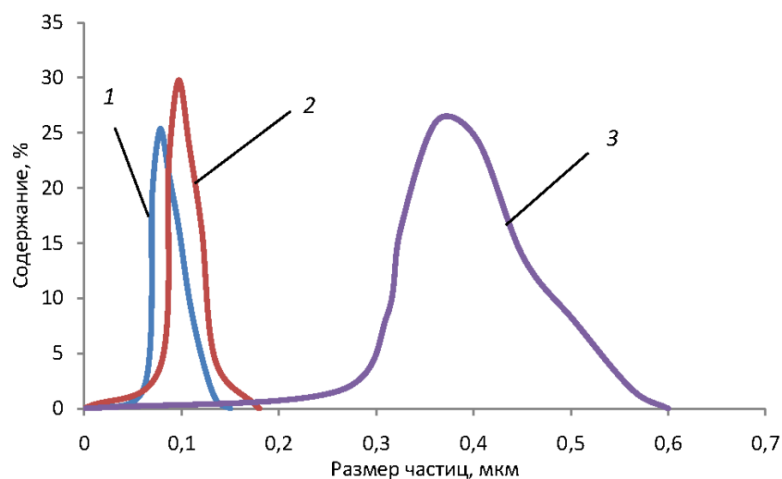
Размеры частиц аморфного микрокремнезема, полученного из природного диатомита при различной температуре и концентрации щелочи

(соотношения Ж : Т = 12 : 1)

№ п/п	t, °C	τ, ч	С, NaOH, %	Диаметр частиц			
				мкм	W, %		
					25	50	75
1	90	1	10	0,062–0,078	0,070	0,079	0,092
			20	0,078–0,097	0,086	0,094	0,107
			30	0,260–0,362	0,322	0,359	0,401
2	90	3	10	0,062–0,097	0,076	0,087	0,098
			20	0,062–0,087	0,073	0,084	0,096
			30	0,078–0,097	0,088	0,100	0,115

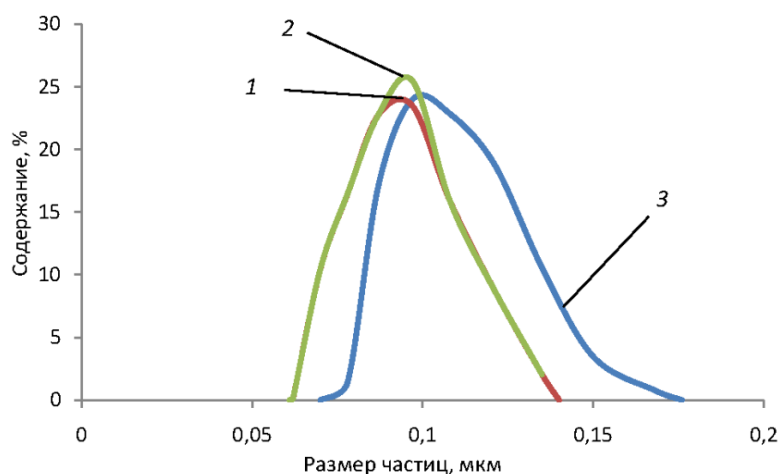
Влияние времени термостатирования на размер частиц микрокремнезема показано на рис. 3, а, б. Из рис. 3 видно, что увеличение времени термостатирования способствует образованию наночастиц кремнезема.

Таким образом, на диаметр частиц кремнезема оказывают влияние концентрация щелочи, температура, соотношение жидкой и твердой фаз и время термостатирования. Для получения наноразмерных порошков кремнезема оптимальными условиями являются следующие: 20 % раствор NaOH, температура термостатирования – $\leq 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, время термостатирования – 3 часа, соотношение Ж : Т = 12 : 1.



№	Условие синтеза	Средний D, мкм	Максимальный D, мкм	Среднее значение D, мкм
1	10 % NaOH, 90°, 1 час	0,079	0,071	0,081
2	20 % NaOH, 90°, 1 час	0,094	0,089	0,095
3	30 % NaOH, 90°, 1 час	0,359	0,355	0,361

а)



№	Условие синтеза	Средний D, мкм	Максимальный D, мкм	Среднее значение D, мкм
1	10 % NaOH, 90°, 3 часа	0,084	0,089	0,084
2	20 % NaOH, 90°, 3 часа	0,087	0,089	0,087
3	30 % NaOH, 90°, 3 часа	0,100	0,089	0,101

б)

Рис. 3. Распределение частиц микрокремнезема в зависимости от концентрации щелочи: 1 – 10 % NaOH; 2 – 20 % NaOH; 3 – 30 % NaOH и времени термостатирования: а) 1 час; б) 3 часа

Разработанный нами способ получения тонкодисперсного микрокремнезема из природного диатомита отличается простотой аппаратного оформления, дешевизной исходного материала, небольшими затратами элект-

роэнергии. Обоснован разработанный способ получения микрокремнезема современными методами исследования – рентгенофлуоресцентным и гранулометрическим.

Список литературы

1. Айлер, Р. К. Химия кремнезёмов / Р. К. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Т. 1, 2. – 712 с.
2. Пат. 2526454 Российская Федерация, МПК С 01В 33/18. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема / Селяев В. П., Осипов А. К., Седова А. А., Куприяшкина Л. И. ; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева. – № 2013104054/05 ; заявл. 30.01.2013 ; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 4 с.
3. Пат. 2261840 Российская Федерация, МПК⁸ С 01В 33/18. Способ получения аморфного микрокремнезема / Наседкин В. В., Доронин А. Н., Мелколян Р. Г., Нагаева Л. М., Юсупов Т. С. ; заявитель и патентообладатель В. В. Наседкин. – № 2002453832/05 ; заявл. 18.06.04 ; опубл. 10.10.05, Бюл. № 17. – 2 с.
4. Пат. 2262544 Российская Федерация, МПК⁷ С 22В 43/12. Способ получения диоксида кремния / Туляков Н. В., Назаров Ю. Н., Крохин В. А. ; заявитель и патентообладатель Н. В. Туляков. – № 2001126317/08 ; заявл. 20.08.07 ; опубл. 27.02.09, Бюл. № 14. – 12 с.
5. Пат. 2394764 Российская Федерация, МПК⁷ С 01В 33/12. Способ получения диоксида кремния / Земнухова Л. А., Федорищева Г. А. ; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН). – № 2003456810/11 ; заявл. 28.09.01 ; опубл. 20.05.02, Бюл. № 12. – 5 с.
6. Пат. 2261840 Российская Федерация, МПК⁸ С 01В 33/107. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Петров Ю. А., Кузнецов А. С., Львов В. А., Меньшов В. С., Туркин В. С. ; заявитель и патентообладатель ЗАО «АСТОР-ЭЛЕКТРОНИКС». – № 2001126317/12 ; заявл. 15.04.09; опубл. 20.07.10, Бюл. № 7. – 52 с.
7. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. И. Нестратов. – Новосибирск : Лань, 2003. – 257 с.
8. Спивак, Г. В. Растровая электронная микроскопия / Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. В. Быков // Успехи физических наук. – 1969. – Т. 99. – С. 635–672.

References

1. Ayler R. K. *Khimiya kremnezemov* [Chemistry of silica]. Moscow: Mir, 1982, vol. 1, 2, 712 p.
2. Pat. 2526454 the Russian Federation, MPK S 01V 33/18. *Sposob polucheniya tonkodispersnogo amorfnogo mikrokremnezema* [Method of obtainment of finely dispersed amorphous silica fume]. Selyaev V. P., Osipov A. K., Sedova A. A., Kupriyashkina L. I.; applicant and patent holder Ogarev Mordovia State University. No. 2013104054/05; appl. 30 Jan. 2013; publ. 20 Aug. 2014, bull. no. 23, 4 p.
3. Pat. 2261840 the Russian Federation, MPK⁸ S 01V 33/18. *Sposob polucheniya amorfnogo mikrokremnezema* [Method of obtainment of amorphous silica fume]. Nasedkin V. V., Doronin A. N., Melkolyan R. G., Nagaeva L. M., Yusupov T. S.; applicant and patent holder V. V. Nasedkin. No. 2002453832/05; appl. 18 Jun. 2004; publ. 10 Oct. 2005, bull. no. 17, 2 p.
4. Pat. 2262544 the Russian Federation, MPK⁷ S 22V 43/12. *Sposob polucheniya dioksida kremniya* [Method of obtainment of silicon dioxide]. Tulyakov N. V., Nazarov Yu. N., Krokhin V. A.; applicant and patent holder N. V. Tulyakov. No. 2001126317/08; appl. 20 Aug. 2007; publ. 27 Febr. 2009, bull. no. 14, 12 p.
5. Pat. 2394764 the Russian Federation, MPK⁷ S 01V 33/12. *Sposob polucheniya dioksida kremniya* [Method of obtainment of silicon dioxide]. Zemnukhova L. A., Fedorish-

- cheva G. A.; applicant and patent holder Institute of chemistry of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences (state institution status) (Institute of chemistry of FEB RAS). No. 2003456810/11; appl. 28 Sept. 2001; publ. 20 May 2002, bull. no. 12, 5 p.
6. Pat. 2261840 the Russian Federation, MPK⁸ S 01V 33/107. *Sposob polucheniya vyso-kodispersnogo dioksida kremniya* [Method of obtainment of superfine silicon dioxide]. Petrov Yu. A., Kuznetsov A. S., L'vov V. A., Men'shov V. S., Turkin V. S.; applicant and patent holder Closed Corporation "ASTOR-ELEKTRONIKS". No. 2001126317/12; appl. 15 Apr. 2009; publ. 20 Jul. 2010, bull. no. 7, 52 p.
7. Gel'fman M. I., Kovalevich O. V., Nestratov V. I. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Novosibirsk: Lan', 2003, 257 p.
8. Spivak G. V., Saparin G. V., Bykov M. V. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Progress of physical sciences]. 1969, vol. 99, pp. 635–672.
-

Селяев Владимир Павлович

академик РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных конструкций, Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева (Россия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68)

E-mail: ntorm80@mail.ru

Selyaev Vladimir Pavlovich

RAACS academician, doctor engineering sciences, professor, head of sub-department of building structures, Ogarev Mordovia State University (68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

Седова Анна Алексеевна

кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии, Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева (Россия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68)

E-mail: iman081@gmail.com

Sedova Anna Alekseevna

Candidate of chemical sciences, associate professor, sub-department of analytical chemistry, Ogarev Mordovia State University (68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

Куприяшкина Людмила Ивановна

кандидат технических наук, профессор, кафедра строительных конструкций, Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева (Россия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68)

E-mail: kupriashkina.liudmila@yandex.ru

Kupriyashkina Lyudmila Ivanovna

Candidate of engineering sciences, professor, sub-department of building structures, Ogarev Mordovia State University (68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

Осипов Анатолий Константинович

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии, Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева (Россия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68)

E-mail: ntorm80@mail.ru

Osipov Anatoly Konstantinovich

Candidate of chemical sciences, associate professor, head of sub-department of analytical chemistry, Ogarev Mordovia State University (68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

УДК 54.053

Селяев, В. П.

Изучение условий получения аморфного микрокремнезема из природного диатомита / В. П. Селяев, А. А. Седова, Л. И. Куприяшкина, А. К. Осипов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 4 (12). – С. 84–93.