

УДК 691.2

**ПРОИЗВОДСТВО ТОНКОДИСПЕРСНОГО АМОРФНОГО
МИКРОКРЕМНЕЗЕМА ИЗ ДИАТОМИТОВ
МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
ИЗ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ**

**PRODUCTION OF FINELY DISPERSED AMORPHOUS
MICROSILICA FROM DIATOMITE
BY DEPOSITION OF SILICA FROM COLLOIDAL SYSTEM**

*В.П. СЕЛЯЕВ, Л.И. КУПРИЯШКИНА, П.В. СЕЛЯЕВ, Н.Н. КИСЕЛЕВ, Е.Л. КЕЧУТКИНА
V.P. SELYAEV, L.I. KUPRIYASHKINA, P.V. SELYAEV, N.N. KISELEV, E.L. KECHUTKINA*

**(Мордовский государственный национальный исследовательский университет им. Н.П. Огарева)
(National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev)**

E-mail: ntorm80@mail.ru

В статье представлен обзорный материал по объемам производства и применению микрокремнезема. Рассмотрены технологии производства оксида кремния в мировой практике. Предложен способ получения аморфного диоксида кремния из диатомита. Оптимизированы технологические режимы (температура, время термостатирования, концентрации щелочи) производства микрокремнезема. Предлагаемый способ позволяет получать

аморфный мелкодисперсный диоксид кремния высокой степени чистоты (99,87%) с частицами наноразмерного уровня, высокой удельной поверхностью, который можно применять для модификации свойств шерстяного волокна, повышения устойчивости к высоким температурам неорганического волокна.

The article presents an overview of the volume of production and the use of microsilica. Technologies of production of silicon oxide in the world practice are considered. A method for producing amorphous silicon dioxide from diatomite is proposed. Optimized process conditions (temperature, time of temperature, alkali concentration) in the production of microsilica. The proposed method makes it possible to obtain amorphous fine silica of high purity (99.87%) with nanoscale particles, a high specific surface area, which can be used to modify the properties of wool fiber, increasing resistance to high temperatures of inorganic fiber.

Ключевые слова: микрокремнезем, диатомит, технология производства, высокодисперсный порошок, оксид кремния, температура прокаливания, концентрация щелочи.

Keywords: microsilica, diatomite, production technology, fine powder, silica, temperature of calcination, concentration of alkali.

Микрокремнезем в виде тонкодисперсных порошков, содержащих более 90% по массе диоксида кремния с крупностью частиц до 200 нм, является исходным материалом многоцелевого назначения. Он находит широкое применение в различных отраслях: текстильной, строительной, медицинской, атомной, авиационной, газовой, пищевой, сельскохозяйственной и т.д.

Микрокремнезем может быть использован для получения "чистых" многокомпонентных стекол для световодов увиолевых стекол для УФ-источников; преформ (стержней) для вытяжки оптоволокна; теплоизоляционных материалов с теплопроводностью от 0,02 до 0,002 Вт/м·°К; высокопрочных бетонов и растворов (с прочностью на сжатие до 250 МПа).

По данным на 1981г. микрокремнезем во всем мире получали в виде отходов, которые образуются в процессе выплавки ферросилиция и его сплавов. В Северной Европе микрокремнезем называли конденсированной силикатной пылью, в США и Канаде – пылью кремнезема.

По литературным данным в 1981 г. общий объем этого отхода составлял более 800 тыс.т, в том числе в США, России, Норвегии, Японии и Испании соответственно 200, 150, 120, 70 и 30 тыс.т, и его хватало

для производственных нужд. Однако в настоящее время ситуация резко изменилась в связи с сокращением объема отходов, повышением требований к качеству и расширением областей применения микрокремнезема. Поэтому проблема получения, хранения, транспортировки микрокремнезема является актуальной, и над ее решением работают многие ученые, научные коллективы во всем мире, о чем свидетельствуют публикации и патенты на способы получения микрокремнезема [1...21].

Аморфный диоксид кремния в чистом виде практически не встречается в природе. Для применения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема в сфере высоких технологий он должен содержать более 90% диоксида кремния в виде частиц наноразмерного уровня (диаметром до 200 нм).

Порошок тонкодисперсного микрокремнезема такого качества можно получить только технологическим способом. Ведущие мировые производители диоксида кремния для получения чистого качественного продукта используют методы: осаждения из природного минерального сырья – (перлита, обсидиана, диатомита, кизельгура, нефелина, трепела); пирогенные (сжигание растительных источников аморфного кремнезема – хвощи, папоротники, вереско-

вые и осоковые травы, хвою, шелуху и соломому риса; химических соединений – тетрагидроксида кремния); щелочного гидролиза (гексафтор – силиката аммония); автоклавирование твердых кремнийсодержащих продуктов; сплавление природных пород.

Анализ производства аморфного кремнезема показывает наличие этого продукта на мировом рынке под разнообразными техническими наименованиями и торговыми марками: аэросил, белая сажа, силикагель, микросилика, микрокремнезем, конденсированная силикатная пыль.

В настоящее время на территории России единственным производителем белой

сажи является ОАО "Сода" (г. Стерлитамак). На предприятии применяется жидкофазная технология, основанная на взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами.

Однако объемы производства и качество продукции не отвечают современным требованиям, поэтому значительные объемы микрокремнезема завозятся из-за рубежа. По данным базы Федеральной таможенной службы России за 2015-2016 гг. объем импорта диоксида кремния составил соответственно 43 и 45 тыс. т на сумму 3,94; 3,96 млрд. руб. (табл.1 – объем импорта диоксида кремния за 2015-2016 гг.).

Т а б л и ц а 1

Год, месяцы	Сумма, руб.	Сумма, доллар США	Вес нетто, кг	Вес брутто, кг
2015, 1...12	3,94·10 ⁹	64,2·10 ⁶	42·10 ⁶	43·10 ⁶
2016, 1...10	3,96·10 ⁹	68,8·10 ⁶	42,9·10 ⁶	45·10 ⁶

Основными поставщиками диоксида кремния являются Китай и Германия (табл. 2). Цена соответствует качеству продукции. Китай является мировым производителем ферросилиция (в 1985 г. мощность около 100 млн.т в год). Поэтому продает микрокремнезем, который является побоч-

ным продуктом производства ферросилиция по цене 1 доллар за 1 кг. Потенциальные ресурсы МК в Китае составляют 15...20 млн. т. Наиболее качественный продукт поступает из Германии, Японии, Швейцарии, но соответственно и цена вырастает с 1 до 96 долларов за кг.

Т а б л и ц а 2

Страна отправления	Стоимость, руб.	Вес нетто, кг	Цена за кг, \$
Китай	35 069 119	1 082 879	1,00
Германия	46 287 276	463 221	3,06
Польша	17 707 073	238 509	2,29
Финляндия	9 916 728	160 335	1,91
Эстония	9 927 099	148 987	2,06

Основные потребители и направления использования импортируемого диоксида

кремния представлены в табл. 3 по данным за июнь 2013 г.

Т а б л и ц а 3

Получатель	Применение	Объем поставок, %
Резинотехническая промышленность	Производство автомобильных шин	15
Текстильная промышленность	Обработка шерсти, получение устойчивого к высоким температурам неорганического волокна	5
Пивоваренные компании	Пивоварение, удаление мути	10
Пищевая, химическая промышленность	Лакокрасочные материалы, пигменты, синтетические каучуки	25
Косметические компании	Производство зубных паст, косметика	10
Геологоразведочные компании по бурению скважин	Производство буровых ростверков	20
Строительство	Цементные композиты	15

Следует заметить, что в перечне потребителей МК представлена строительная отрасль. По данным журнала "Бетон и железобетон" № 8 за 1985 г. в США уже в то время широко применяли в качестве добавки в бетонную смесь тонкодисперсную кварцевую пыль с удельной поверхностью 180...220 тыс. см²/г массы, то есть в 50 раз выше, чем у цемента. Бетон с такой добавкой в объеме 6...8% от массы цемента отличается повышенной морозостойкостью и прочностью.

В настоящее время экспериментально доказано, что создание высокопрочных, высококачественных цементных бетонов невозможно без введения добавки МК. Очевидно, применение микрокремнезема для изготовления бетонов станет рядовой практикой. Учитывая, что строительная отрасль России в настоящее время потребляет около 70 млн. т цемента, и предполагая, что только десять процентов от общего объема будет израсходовано на изготовление высококачественного бетона, то потребность в микрокремнеземе составит около 400 тыс. тонн.

Следовательно, создание крупнопотажного производства диоксида кремния является задачей актуальной, ее решение даст возможность повысить качество бетонов и других продуктов, решит проблему импортозависимости.

1. Технологии производства диоксида кремния в мировой практике. Производство микрокремнезема на территории России в ОАО "Сода" (г. Стерлитамак) основано на применении технологии осаждения оксида кремния при взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами.

Ведущие мировые производители осажденного диоксида кремния Evonik Degussa (Германия) и Rhodia (Франция) используют для его производства *метод периодического сернокислотного осаждения кремнезема* из раствора силиката натрия.

Метод осаждения применяется для выделения диоксида кремния из стекловаты вулканической породы, в качестве которой

используют перлит, обсидиан, пемзу с содержанием кремнезема 69...75% [2].

Диоксид кремния предложено получать из кремнийсодержащего сырья путем обработки последнего щелочным реагентом при 150...170°C, отделения образовавшегося осадка и осаждения диоксида кремния из полученной жидкой фазы минеральной кислотой. В качестве исходного кремнеземсодержащего сырья используют природную горную породу – маршалит [3].

Можно получить аморфный высокодисперсный порошок оксида кремния воздействием на раствор жидкого стекла соляной кислотой, многократной отмывкой полученного осадка метакремниевой кислоты H₂SiO₃ от образовавшейся в результате реакции соли NaCl, сушкой образовавшегося геля, размолом полученного ксерогеля и последующей термической обработкой [4]. Но прежде чем получить порошок, надо иметь жидкое стекло. Поэтому данный способ получения кремнезема является трудоемким, длительным и позволяет получить небольшие количества конечного продукта.

Недостатком этих способов является трудоемкость процесса, регламентируемая используемым исходным сырьем, невысокая степень извлечения диоксида кремния из минерального сырья и недостаточно высокая удельная поверхность получаемого продукта. Кроме того, способ не позволяет получать конечный продукт с заранее заданными свойствами, например с определенной удельной поверхностью диоксида кремния.

Диоксид кремния можно получать карбонизацией жидкого стекла с плотностью 1,06...1,09 г/см³ углекислым газом с содержанием CO₂ 17...25 об.% при температуре 78...82°C. Процесс карбонизации ведут до достижения pH 9...10,5. Полученную суспензию подвергают гидродинамической активации в аппарате проходного типа со скоростью 1...2 м/с. Затем суспензию нейтрализуют серной кислотой до pH 5,0...8,5 с выдержкой в реакторе, фильтруют, промывают горячей водой с температурой 25...60°C и подвергают распылительной сушке [5].

Известен способ получения аморфного диоксида кремния с содержанием основного продукта 99 мас.% [6] из пыли отходящих газов производства кремния и/или высококремнистого ферросилиция, включающий обработку пыли раствором гидроксида натрия. Недостатком этого способа является недостаточно высокая чистота и невысокая дисперсность получаемого с его помощью продукта.

Возможно производство биогенного кремнезема, которое имеет древнюю историю. Макрокремнезем, образующийся в междоузлиях бамбука был известен уже в древних Китае и Индии, где его применяли как лекарственное средство [7]. Наиболее богатое кремнием растение – хвощ издавна использовалось для чистки домашней посуды и полировки дерева. Индейцы Бразилии с давних времен при изготовлении керамики добавляли в глину золу растения Ликания (*Licania michauxii* / *Мокуила*), богатую кремнеземом, сухая кора которого наполовину состоит из диоксида кремния [7].

Тропические кормовые травы (*Bothriochloa insculpta*, *Chloris gayana*, *Bracharia dictyoneura*, *Elymus caputmedusae*), принадлежащие к злаковым, могут содержать (в пересчете на сухую массу) более 5% кремния (10,7% SiO₂), а травяной покров под ольхой и березой – 7...7,5% (~ 15% SiO₂). Старые листья финиковой пальмы (*Phoenix dactylifera*) иногда содержат более 9% кремния (19% SiO₂) [7].

Особенно высоким содержанием кремнезема (более 50% в золе) отличаются хвощи (*Equisetaceae*), папоротники (*Filices*) и злаки (*Gramineae*). Зола вересковых (*Ericaceae*) и осоковых (*Cyperaceae*) содержит более 40% SiO₂. В отдельных случаях в золе хвощей найдено до 96% SiO₂. Зола хвои может содержать до 84% кремнезема, шелухи риса – до 94%. Поэтому последняя рассматривается многими исследователями в качестве сырья для получения диоксида кремния, нитрида и карбида кремния, источника кремнезема при изготовлении керамики. Источником получения кремнезема может служить также рисовая солома, полевица (*Agrostis*

alascana), сушеница (*Gnaphalium uliginosum*), ситник (*Juncus*), ситняг (*Eleocharis globularis*) не уступают хвощу, активно аккумулирующему кремний из почвы [8], [9]. Однако более перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема в промышленных масштабах являются все же возобновляемые многотоннажные отходы производства риса, в частности, плодовые оболочки (шелуха, лужга) [8], [10], [11], которые концентрируются на предприятиях при чистке зерна.

Получение диоксида кремния разной степени чистоты из рисовой шелухи возможно несколькими способами, перечисленными ниже:

- обжиг при различных температурах, без предварительной обработки [12];
- выщелачивание исходного сырья кислотой и обжиг нерастворившегося остатка [12];
- ферментативная обработка сырья и его обжиг [13];
- осаждение кислотой из щелочных растворов, образующихся в процессе обескремнивания шелухи риса [14].

В последние годы разрабатывается способ получения диоксида кремния из рисовой шелухи и рисовой соломы, при котором последнюю обрабатывают 20...60%-ным раствором гидроксида натрия при 70...95°C. Нерастворившийся осадок отделяют от полученного раствора, из которого минеральной кислотой осаждают твердый продукт. Полученный осадок подвергают термической обработке при 550...600°C в течение 30...60 мин, охлаждают и обрабатывают 20...60%-ным раствором гидроксида натрия при 40...60°C с получением раствора ортосиликата натрия. Диоксид кремния осаждают минеральной кислотой, отделяют от раствора, промывают до нейтральной реакции и сушат [15]. Этот способ позволяет получать нанодисперсный аморфный диоксид кремния высокой чистоты с размерами частиц не более 0,1 мкм и размером пор 0,9...4 нм. Недостатком способа являются значительные энергозатраты на его осуществление.

Способы получения диоксида кремния высокой чистоты (99,99%) из рисовой шелухи нашел применение в Китае (пат. Китая

№ 1063087, опубл. 1992.07.29) [16]. Недостатком известного способа является использование высокоагрессивной смеси концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода и связанная с этим необходимость в специальном аппаратном оформлении, что усложняет промышленное применение известного способа.

Разработан способ [17] (патент CN №1363511, опубл. 14.08.2002) получения аморфного диоксида кремния из раствора гексафторосиликата аммония (ГФСА) путем щелочного гидролиза с образованием осадка кремнезема и его отделения от раствора. Недостатки этих способов заключаются в использовании фторидных соединений, которые являются агрессивными продуктами.

Пирогенный высокодисперсный кремнезем получают путем сжигания четыреххлористого кремния в потоке кислорода и водорода, в итоге получается высокодисперсный аморфный диоксид кремния и хлористый водород в газообразном состоянии [18]. Данное производство требует больших энергозатрат и серьезных мер по взрывобезопасности.

Большого внимания из многообразия способов получения аморфного кремнезема заслуживают способы сплавления природных пород, с высоким содержанием связанного аморфного кремнезема, со щелочными плавнями и обработкой кремнийсодержащего сырья щелочью. Предложен способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема из диатомита [19...21].

2. *Производство тонкодисперсного аморфного кремнезема из Атемарского диатомита золь-гель методом.* Предлагаемый способ позволяет получить аморфный мелкодисперсный диоксид кремния высокой степени чистоты из недорогого исходного минерального кремнийсодержащего сырья – диатомита, без дорогостоящих материалов и сложного аппаратного оборудования и энергетических затрат [20].

Для получения кремнезема использовали природный диатомит, который был высушен, измельчен, растворен в водном растворе едкого натра. После окончания термостатирования отделяли непрореагировавший остаток из горячего раствора фильтрованием через неплотный фильтр (белая, либо красная лента). Фильтрат представлял собой жидкое стекло. Кремниевую кислоту выделяли из него действием концентрированной HCl. Раствор выпаривали, осадок отделяли из раствора фильтрованием, сушили при 120...160°C до постоянной массы.

Оптимальные условия получения аморфного диоксида кремния выявлены в порядке эксперимента, с учетом изменения температуры, времени термостатирования и концентрации щелочи, (представлены в табл. 4 – выход кремнезема из диатомита в зависимости от концентрации щелочи и температуры (время термостатирования – 2 часа) и табл. 5 – выход кремнезема из диатомита в зависимости от концентрации щелочи и времени термостатирования (при 90°C)).

Т а б л и ц а 4

№ п/п состава	m _{диатомита} , Г	Температура термостатирования t, °C	Концентрация ω (NaOH), %	m, г (SiO ₂ ·nH ₂ O)	ω 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 5

№ п/п состава	m _{диатомита} , г	Время термостатирования, ч	Концентрация ω (NaOH), %	m, г (SiO ₂ ·nH ₂ O)	ω 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

Результаты элементного анализа порошков синтезированного кремнезема рентгенофлуоресцентным методом показали, что он состоит на 96,00...99,97% из оксида SiO₂. Основной примесью является хлорид натрия. Оксиды железа, алюминия, кальция, калия, титана – содержатся в небольших количествах, которые можно отнести к микрокомпонентам (табл. 6 – элементный состав кремнезема, полученного

из природного диатомита в зависимости от концентрации щелочи и времени термостатирования). Примесь хлорида натрия сорбировалась на поверхности аморфного кремнезема в процессе синтеза его из раствора гидроксида натрия и выделения кремниевой кислоты хлористо-водородной кислотой. NaCl удаляли обильным промыванием водой и диализом.

Таблица 6

№ п/п	t, °C	τ, ч	ω (NaOH), %	SiO ₂ , %	Na ₂ O, %	Cl, %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	CaO, %	TiO ₂ , %
1	90	1	10	99,97	-	-	0,0169	-	0,0041	0,0060
			20	99,14	-	0,0084	0,0065	0,792	-	0,0073
			30	98,95	-	-	0,0088	0,974	-	0,0173
2	90	2	30	94,95	1,17	0,0489	0,0553	3,33	0,271	0,0364
3	90	3	10	97,84	0,826	1,11	-	0,174	0,0048	0,0052
			20	91,50	2,74	5,08	0,0299	0,376	-	-
			30	85,92	4,89	8,78	0,0052	0,242	-	0,0057
4	145	2	10	99,05	0,086	0,0615	0,330	0,375	-	0,123
			20	97,96	-	0,0436	0,405	1,10	-	0,387
			30	96,68	0,275	0,113	0,713	1,78	-	0,337

Лазерным дифракционным анализатором размера частиц Shimadzu SALD-3101 установлен минимальный размер частиц полученного порошка аморфного кремнезема (табл. 7 – размеры частиц аморфного

кремнезема, полученного из природного диатомита при различной температуре и концентрации щелочи (Ж:Т= 12:1)).

Таблица 7

№ п/п	t, °C	τ, ч	ω, 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	0,332	0,359	0,401
2	90	2	10	0,078...0,097	0,088	0,100	0,115
			20	0,062...0,087	0,073	0,084	0,096
			30	0,062...0,097	0,076	0,087	0,098

ВЫВОДЫ

Предлагаемый способ позволяет получить аморфный мелкодисперсный диоксид кремния высокой степени чистоты с минимальными энергозатратами, с оптимизированной технологической схемой для промышленного производства, и получать продукт с широким диапазоном удельной поверхности для различных промышленных целей. Полученный продукт характеризуется следующими показателями:

- содержание SiO_2 – не менее 96,00...99,97% (Ж:Т = 12:1);
- минимальный размер частиц – 0,062...0,097 мкм;
- содержание примесей Fe_2O_3 – 0,0169% и CaO – 0,0041%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. Издание 4-е. Москва, 2013 [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://www.infomine.ru/files/catalog/170/file_170.pdf.
2. Пат. 1791383 СССР, МПК5 С 01 В 33/12. Способ получения диоксида кремния / В.В. Барамян, А.А. Саркисян, С.С. Папикян, Г.С. Мелконян, В.В. Наседкин, А.М. Гараев, В.И. Лукашов, В.Д. Шевчук, И.Г. Зеленский; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение "Камень и силикаты", Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР.– №4840553; заявл. 19.06.90; опубл. 30.01.93, Бюл. № 9.– 2 с.
3. Пат. 2261840 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 33/18. Способ получения аморфного диоксида кремния / В.В. Наседкин, А.Н. Доронин, Р.Г. Мелконян, Л.М. Нагаева, А.П. Коротченко, Т.С. Юсупов; заявитель и патентообладатель В.В. Наседкин.– № 2004118287/15; заявл. 18.06.04; опубл. 10.10.05, Бюл. № 28.– 9 с.
4. Пат. 2385292 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Н.В.Туляков, Ю.Н. Назаров, В.А. Крохин; заявитель и патентообладатель Н.В. Туляков.– № 2007131505/15; заявл. 20.08.07; опубл. 27.03.10, Бюл. № 9.– 6 с.
5. Пат. 2023664 Российская Федерация, МПК5 С 01 В 33/18, С 09 С1/28. Способ получения осажденного кремнеземного наполнителя / В.В. Деревянко, В.Ф. Соболев, Е.П. Попляков, Ю.Н. Зверев, В.М. Балабанов; заявитель Ленинский горно-химический завод, патентообладатель В.Ф. Соболев.– № 5019457/26; заявл. 23.09.91; опубл. 30.11.94, Бюл. № 27.– 3 с.
6. Пат. 2085488 Российская Федерация, МПК6 С 01 В 33/18. Способ обработки мелкодисперсной

кремнийсодержащей пыли газоочистки электротермического производства кремния и кремнистых ферросплавов / А.А. Соколовский, В.П. Еремин; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа Иркутский алюминиевый завод.– № 95110404/25; заявл. 20.06.95; опубл. 27.07.97, Бюл. №17.– 3 с.

7. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь // Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния. – Рига: Зинатне, 1978.

8. Covindarao Venneti M.H. Utilization of rice huck a preliminary analysis // Journal of Scientific and Industrial Research. – V. 39, № 9, 1980. P. 495...515.

9. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. Т. 48, № 3. С. 116...124.

10. Patent US6406678 B1 C 01 В 33/12. Process for production of high purity amorphous silica from biogenic material / Larry W. Shipley. – US 09/817,519; application date 26.03.01; date of publication 18.06.02.– p. 5.

11. Silva J., Cunha C., Carvalho F. Obtaining high purity silica from rice hulls // Quimica nova. – V. 33, №4, 2010. P. 794...797.

12. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н., Сокольниковская Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. – 2006. Т. 42, № 1. С. 27...32.

13. Rohatgi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. Release of silica-rich particles from rice husk by microbial fermentation // Journal of Materials Science Letters. – V.6, 1987. P. 829...831.

14. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. – 2014. Т. 50, № 1. С.82...89.

15. Пат. 2394764 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/12, В 82 В 1/00. Способ получения диоксида кремния / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН).– № 2009114380/15; заявл. 15.04.09; опубл. 20.07.10, Бюл. № 20.– 8 с.

16. Пат. 2191159 Российская Федерация, МПК7 С 01 В 33/12. Способ получения ультрадисперсного аморфного или нанокристаллического диоксида кремния / В.В. Виноградов, Е.П. Виноградова; заявители В.В. Виноградов, Е.П. Виноградова; патентообладатель Н.А. Хачатуров.– № 2001113925/12; заявл. 25.05.01; опубл. 20.10.02.

17. Пат. 2474535 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/12. Способ получения аморфного диоксида кремния / В.В. Наседкин, Я.О. Ильев, Е.Н. Иванов, Г.П. Галкин; заявитель и патентообладатель

Общество с ограниченной ответственностью "Технострой" (ООО Технострой). – № 2011134416/05; заявл. 17.08.11; опубл. 10.02.13, Бюл. №4. – 18 с.

18. Пат. 2378194 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Реактор синтеза диоксида кремния и способ его получения пламенным гидролизом / В.В. Вавилов, Г.И. Судьяров, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.А. Кочурков; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений". – № 2008103719/15; заявл. 06.02.08; опубл. 10.01.10.

19. Пат. 2526454 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема / В.П. Селяев, А.К. Осипов, А.А. Седова, Л.И. Куприяшкина; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева". – № 2013104054/05; заявл. 30.01.13; опубл. 20.08.14, Бюл. № 23. – 7 с.

20. Низина Т.А., Селяев В.П., Инин А.Е., Низин Д.Р., Неверов В.А. Теплоизоляционная краска-покрытие на основе обожженного диатомита. Патент на изобретение (Решение о выдаче N01-02-17/49 – исх. от 03.02.2017). Заявка N2016115285/05 (024049).

21. Селяев В.П., Неверов В.А., Осипов А.К. и др. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе вакуумированных дисперсных порошков микрокремнезема и диатомита. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013.

REFERENCES

1. Obzor rynka dioksida kremniya (belaya sazha i aerosil) v SNG. Izdanie 4-e. Moskva, 2013 [Elektronnyj resurs] - Rezhim dostupa: http://www.infomine.ru/files/catalog/170/file_170.pdf.

2. Pat. 1791383 SSSR, МПК5 S 01 V 33/12. Sposob polucheniya dioksida kremniya / V.V. Baramyan, A.A. Sarkisyan, S.S. Papikyan, G.S. Melkonyan, V.V. Nasedkin, A.M. Garaev, V.I. Lukashov, V.D. Shevchuk, I.G. Zelenskij; zayavitel i patentoobladatel Nauchno-proizvodstvennoe obedinenie "Kamen i silikaty", Institut geologii rudnyh mestorozhdenij, petrografii, mineralogii i geohimii AN SSSR. – №4840553; zayavl. 19.06.90; opubl. 30.01.93, Byul. № 9. – 2 s.

3. Pat. 2261840 Rossijskaya Federaciya, МПК7 S 01 V 33/18. Sposob polucheniya amorfного dioksida kremniya / V.V. Nasedkin, A.N. Doronin, R.G. Melkonyan, L.M. Nagaeva, A.P. Korotchenko, T.S. Yusupov; zayavitel i patentoobladatel V.V. Nasedkin. – № 2004118287/15; zayavl. 18.06.04; opubl. 10.10.05, Byul. № 28. – 9 s.

4. Pat. 2385292 Rossijskaya Federaciya, МПК S 01 V 33/18. Sposob polucheniya vysokodispersного dioksida kremniya / N.V. Tulyakov, Yu.N. Nazarov, V.A. Krohin; zayavitel i patentoobladatel N.V.

Tulyakov. – № 2007131505/15; zayavl. 20.08.07; opubl. 27.03.10, Byul. № 9. – 6 s.

5. Pat. 2023664 Rossijskaya Federaciya, МПК5 S 01 V 33/18, S 09 S1/28. Sposob poluchenie osazhdennogo kremnezemного napolnitelya / V.V. Derevyanko, V.F. Sobolev, E.P. Poplyakov, Yu.N. Zverev, V.M. Balabanov; zayavitel Leninskij gornohimicheskij zavod, patentoobladatel V.F. Sobolev. – № 5019457/26; zayavl. 23.09.91; opubl. 30.11.94, Byul. № 27. – 3 s.

6. Pat. 2085488 Rossijskaya Federaciya, МПК6 S 01 V 33/18. Sposob obrabotki melkdispersной kremnijsoderzhashej pyli gazoochistki elektrotermicheskogo proizvodstva kremniya i kremnistyh ferrosplavov / A.A. Sokolovskij, V.P. Eremin; zayavitel i patentoobladatel Akcionernoe obshestvo otkrytogo tipa Irkutskij alyuminievij zavod. – № 95110404/25; zayavl. 20.06.95; opubl. 27.07.97, Byul. №17. – 3 s.

7. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevic E.Ya. Kremnij i zhizn // Biohimiya, farmakologiya i toksikologiya soedinenij kremniya. – Riga: Zinatne, 1978.

8. Covindarao Venneti M.H. Utilization of rice hack a preliminary analysis // Journal of Scientific and Industrial Research. – V. 39, № 9, 1980. P. 495...515.

9. Sergienko V.I., Zemnuhova L.A., Egorov A.G., Shkorina E.D., Vasilyuk N.S. Vozobnovlyaemye istochniki himicheskogo syrja: kompleksnaya pererabotka othodov risa i grechihi // Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshestva im. D.I. Mendeleeva). – 2004. T. 48, № 3. S. 116...124.

10. Patent US6406678 B1 S 01 B 33/12. Process for production of high purity amorphous silica from biogenic material / Larry W. Shipley. – US 09/817,519; application date 26.03.01; date of publication 18.06.02. – p. 5.

11. Silva J., Cunha C., Carvalho F. Obtaining high purity silica from rice hulls // Quimica nova. – 2010. V.33. № 4. P. 794...797.

12. Zemnuhova L.A., Egorov A.G., Fedorisheva G.A., Barinov N.N., Sokolnickaya T.A., Bocul A.I. Svoystva amorfного kremnezema, poluchennogo iz othodov pererabotki risa i ovsа // Neorganicheskie materialy. – 2006. T. 42. № 1. S. 27...32.

13. Rohatgi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. Release of silica-rich particles from rice husk by microbial fermentation // Journal of Materials Science Letters. – V.6, 1987. P. 829...831.

14. Zemnuhova L.A., Panasenko A.E., Coj E.A., Fedorisheva G.A., Shapkin N.P., Artemyanov A.P., Majorov V.Yu. Sostav i stroenie obrazcov amorfного kremnezema iz sheluhi i solomy risa // Neorganicheskie materialy. – 2014. T. 50, № 1. S. 82...89.

15. Pat. 2394764 Rossijskaya Federaciya, МПК S 01 V 33/12, V 82 V 1/00. Sposob polucheniya dioksida kremniya / L.A. Zemnuhova, G.A. Fedorisheva; zayavitel i patentoobladatel Institut himii Dalnevostochnogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk (status gosudarstvenного uchrezhdeniya) (Institut himii DVO RAN). – № 2009114380/15; zayavl. 15.04.09; opubl. 20.07.10, Byul. № 20. – 8 s.

16. Pat. 2191159 Rossijskaya Federaciya, МПК7 S 01 V 33/12. Sposob polucheniya ultradispersного amorfного ili nanokristallichesкого dioksida kremniya

/ V.V. Vinogradov, E.P. Vinogradova; zayaviteli V.V. Vinogradov, E.P. Vinogradova; patentoobladatel N.A. Hachaturov.– № 2001113925/12; zayavl. 25.05.01; opubl. 20.10.02.

17. Pat. 2474535 Rossijskaya Federaciya, MPK S 01 V 33/12. Sposob polucheniya amorfnoho dioksida kremniya / V.V. Nasedkin, Ya.O. Ilev, E.N. Ivanov, G.P. Galkin; zayavitel i patentoobladatel Obshestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu "Tehnostroj" (OOO Tehnostroj).– № 2011134416/05; zayavl. 17.08.11; opubl. 10.02.13, Byul. №4.– 18 s.

18. Pat. 2378194 Rossijskaya Federaciya, MPK S 01 V 33/18. Reaktor sinteza dioksida kremniya i sposob ego polucheniya plamennym gidrolizom / V.V. Vavilov, G.I. Sudyarov, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.A. Kochurkov; patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie "Gosudarstvennyj ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Nauchno-issledovatel'skij institut himii i tehnologii elementoorganicheskikh soedinenij".– № 2008103719/15; zayavl. 06.02.08; opubl. 10.01.10.

19. Pat. 2526454 Rossijskaya Federaciya, MPK S 01 V 33/18. Sposob polucheniya tonkodispersnogo

amorfnoho mikrokremlnezema / V.P. Selyaev, A.K. Osipov, A.A. Sedova, L.I. Kupriyashkina; patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniya "Mordovskij gosudarstvennyj universitet im. N.P. Ogareva".– № 2013104054/05; zayavl. 30.01.13; opubl. 20.08.14, Byul. № 23.– 7 s.

20. Nizina T.A., Selyaev V.P., Inin A.E., Nizin D.R., Neverov V.A. Teploizolyacionnaya kraskapokrytie na osnove obozhzhennogo diatomita. Patent na izobrenenie (Reshenie o vydache N01-02-17/49 – ish. ot 03.02.2017). Zayavka N2016115285/05 (024049).

21. Selyaev V.P., Neverov V.A., Osipov A.K. i dr. Teploizolyacionnye materialy i izdeliya na osnove vakuumirovannykh dispersnykh poroshkov mikrokremlnezema i diatomita. – Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2013.

Рекомендована кафедрой строительных конструкций архитектурно-строительного факультета. Поступила 06.06.18.