

**СИНТЕЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ  
БИОМОРФНЫХ ПОРОД. СВОЙСТВА. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ\***

**THE SYNTHESIS OF SILICA FROM OPAL – CRISTOBALITE ROCKS  
BIOMORPHIC. PROPERTIES. APPLICATION**

*В.П. СЕЛЯЕВ, Л.И. КУПРИЯШКИНА, А.А. СЕДОВА, О.В. ЛИЯСКИН*

*V.P. SELYAEV, L.I. KUPRIYASHKINA, A.A. SEDOVA, O.V. LIYASKIN*

(Мордовский государственный национальный исследовательский университет им. Н.П. Огарёва)

(National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev)

E-mail: ntorm80@mail.ru; kupriashkina.liudmila@yandex.ru

*Рассмотрено три способа синтеза диоксида кремния из опал-кристобалитовых биоморфных пород. Установлено, что выход аморфного микрокремнезема (опала) зависит: от температуры прокаливания породы перед экспозицией в электролите; температуры и концентрации водного раствора едкого натра; способа осаждения диоксида кремния; длительности экспонирования породы в электролите и соотношения фаз жидкой и твердой (Ж:Т).*

*Определены методами планирования экстремальных экспериментов оптимальные технологические режимы синтеза опала, обеспечивающие: наибольший выход конечного продукта; высокую химическую чистоту; размерность частиц опала в нанометровом диапазоне.*

*Covers three methods for the synthesis of silica from opal-cristobalite rocks biomorphic. It was found that the yield of amorphous silica fume (opal) depends on: the temperature of rock calcination before exposure in the electrolyte; the temperature and concentration of an aqueous solution of caustic soda; the method of silicon dioxide deposition; the duration of rock exposure in the electrolyte and the phase ratio of liquid and solid (W:T). The optimal technological regimes of opal synthesis are determined by the methods of planning extreme experiments, which provide: the highest yield of the final product; high chemical purity; the dimension of opal particles in the nanometer range.*

**Ключевые слова:** оксид кремния, диатомит, опал, температура, концентрация, щелочь, фармацевтика, текстиль, строительство, теплоизоляция, бетон.

**Keywords:** silicon oxide, diatomite, opal, temperature, concentration, alkali, pharmaceuticals, textiles, construction, thermal insulation, concrete.

Диоксид кремния – вещество широкого применения, которое необходимо для при-

готовления биоцидных, огнестойких тканей, особо "чистого" увиолевого стекла,

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ № 18-48-130001/18 "Оптимизационное моделирование свойств теплоизоляционных функционально-градиентных изделий на основе минеральных порошков оксида кремния, синтезированного из природного диатомита".

высокопрочных бетонов, теплоизоляционных материалов, керамики, огнеупоров, резины, волоконно-оптического кабеля, в пищевой (добавка Е 551), фармацевтической и текстильной промышленности [1...8].

В текстильной промышленности мелкие фракции диоксида кремния применяются для улучшения потребительских и технологических свойств шерстяных волокон. Специфика строения шерстяного волокна способствует фиксации на его поверхности частиц диоксида кремния, при этом снижается усадка и свойлачиваемость шерсти, повышается устойчивость к гниению, действию УФ-излучения и высоких температур [9], [10].

При этом частицы должны иметь нанометровый размер (до 200 нм) и фрактальную поверхность с размерностью около 2,5 [11].

Порошок из частиц диоксида кремния применяется в качестве наполнителя при изготовлении вакуумных изоляционных панелей с ультранизкой теплопроводностью 0,002...0,02 Вт/м °К. Повышение теплозащитных свойств достигается путем формирования развитой поровой структуры на разных масштабных уровнях; применения частиц диоксида кремния с высокой рассеивающей способностью; снижения размера пор. Эти условия выполнимы, если применять порошки из частиц диоксида кремния, размеры которых не выше 200 нм и поверхность отличается высокой неоднородностью и рассеивающей способностью, что соответствует фрактальной размерности более 2,5 [2].

Применение тонкодисперсных порошков микрокремнезема в технологии производства бетона способствует повышению прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и химического сопротивления [12].

Микрокремнезем, введенный в состав бетонной смеси, вступает в химическое взаимодействие с гидратом окиси кальция, способствует созданию на микрометровом масштабном уровне более плотной структуры с порами нанометрового размера.

В работах [1], [2] показано, что синтетический диоксид кремния может служить сырьем для варки "чистых" многокомпонентных стекол, идущих на изготовление

оптических световодов, увиолевых стекол, предназначенных для оболочек бактерицидных и эритемных ламп, источников УФ-облучения.

Даже этот краткий обзор свидетельствует об актуальности проблемы создания технологии производства порошков микрокремнезема, представленного диоксидом кремния, синтезированного из недорогого, доступного, природного сырья, которым являются опал - кристобалитовые биоморфные породы.

Предложено [13], [14] два способа синтеза диоксида кремния из опал-кристобалитовых биоморфных пород. В качестве природного сырья был принят диатомит Атемарского месторождения, который имеет следующий химический состав в % час:  $\text{SiO}_2$  - 87.23;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5.15;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3.41;  $\text{K}_2\text{O}$  - 1.21;  $\text{TiO}_2$  - 0.32;  $\text{MgO}$  - 0.73;  $\text{SO}_3$  - 0.03;  $\text{CaO}$  - 1.75;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0.06. Физические свойства: истинная плотность  $\gamma_0 = 2200 \text{ кг/м}^3$ ; насыпная плотность  $\gamma = 600 \dots 800 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ; пористость 50...60%; диапазон размерности частиц 360...1500 нм; потеря массы 8,87%.

Первый способ. Диатомитовую породу очищали, измельчали и затем сплавляли со щелочными плавнями ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при температуре 800°C. Полученный сплав выщелачивали водой и раствором соляной кислоты. Получали золь кремниевой кислоты, из которого методом осаждения выделяли частицы диоксида кремния [13].

Второй способ. Порошок диатомита выдерживали в водном растворе едкого натра при повышенной температуре. Полученный золь кремниевой кислоты коагулировали и раствором соляной кислоты осаждали диоксид кремния [14]. При реализации этих технологий в конечном продукте и техногенных отходах остаются ионы хлора. Поэтому предлагается более экологически чистый третий способ, который отличался от второго тем, что осаждение диоксида кремния производилось раствором азотной кислоты.

Оптимальные технологические режимы синтеза диоксида кремния находились методами планирования экстремальных экспериментов [15].

Математическая модель, описывающая зависимость выходных параметров синтеза (содержание –  $y_1$ , крупность частиц –  $y_2$  диоксида кремния) от входных – концентрации ( $x_1$ ) и температуры ( $x_2$ ) электролита, формировалась в виде D – оптимальной матрицы Кифера-Коно. Экспериментально

$$y = v_0 + v_1x_1 + v_2x_2 + v_{12}x_1x_2 + v_{11}x_1^2 + v_{22}x_2^2. \quad (1)$$

Входные параметры (факторы) варьировались на трех уровнях: - 1; 0; +1. При построении матрицы эксперимента варьируемые факторы  $x_1$  и  $x_2$  принимали соответствующие значения:  $x_1$  – концентрация водного раствора NaOH в % – 10; 20; 30;  $x_2$  – температура электролита в °C – 50; 70; 90.

Оценки коэффициентов регрессии по экспериментальным данным определялись в матричной форме:

$$\hat{g}_{ij} = (A_T A)^{-1} A_T y_i, \quad (2)$$

где A – матрица по плану эксперимента;  $A_T$  – транспонированная матрица;  $y_i$  – экспериментальные значения i-го выходного параметра.

Адекватность модели проверяли по критерию Фишера – F:

$$F = (S_D/\varphi_1)/(S_e/\varphi_2), \quad (3)$$

где  $S_D$  и  $S_e$  – среднеквадратические отклонения, равные:

$$S_D = \sum_{i=1}^N v(y_i - \bar{y}_i)^2,$$

$$S_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{\vartheta} v(y_{ij} - \bar{y}_i)^2,$$

определялись значения  $y_1$  и  $y_2$  в девяти точках n-мерного куба; в вершинах куба, в серединах ребер и в центрах двумерных граней [15].

Математическую модель получали в виде регрессионного уравнения второго порядка:

где N – количество экспериментов; v – количество опытов в экспериментальной точке i;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – количество степеней свободы.

Синтез диоксида кремния из опал-кристобалитовых биоморфных пород первым способом показал неудовлетворительные результаты, так как выход продукта низкий (до 60%), крупность частиц находилась в микрометровом диапазоне. Второй и третий способы синтеза показали близкие результаты. Выход аморфного кремнезема превышал 80% (табл. 1 – выход аморфного кремнезема из опал - кристобалитовых биоморфных пород в зависимости от концентрации щелочи при температуре 90°C (500°C – температура прокалывания диатомита)); элементный состав незначительно был лучше при втором способе синтеза (табл. 2 – элементный состав порошка аморфного кремнезема, синтезированного из опал - кристобалитовых биоморфных пород (T – температура прокалывания породы)); крупность частиц находилась в нанометровом диапазоне (табл. 3 – крупность частиц диоксида кремния синтезированного из опал-кристобалитовых биоморфных пород (T<sub>щ</sub> – температура электролита)).

Т а б л и ц а 1

№ п/п	T, °C	Na OH, %	Диатомит, г	S <sub>i</sub> O <sub>2</sub> n H <sub>2</sub> O, г	Выход, %	Соотношение Ж:Т
1	Осадитель - HCl					
2	500	10	25,0	11,05	44,2	14:1
3	500	20	25,0	14,31	57,2	14:1
4	500	30	25,0	21,30	85,2	14:1
5	Осадитель - HNO <sub>3</sub>					
6	500	10	25,0	12,1	48,4	14:1
7	500	20	25,0	17,30	69,2	14:1
8	500	30	25,0	21,81	87,2	14:1

Экспериментально установлено, что выход аморфного кремнезема зависит от температуры, концентрации щелочи, соотношения Ж:Т, вида кислоты осаждения. В табл. 1 показано, что наибольший выход

$\text{SiO}_2$  происходит при температуре прокаливания диатомита  $500^\circ\text{C}$ , концентрации щелочи 30%, Ж:Т=14:1 и соответствует 85,2% при осаждении  $\text{HCl}$  и 87,2% –  $\text{HNO}_3$ .

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Т, °С	NaOH, %	Элементный состав, %							
			$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Cl	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{TiO}_2$
Осадитель - HCl										
1	400	20	99,23	-	0,01	0,129	0,0757	0,157	0,0858	0,0088
2	600	20	99,32	-	0,02	0,109	0,132	0,141	0,0313	0,0095
3	500	10	99,39	-	0,093	0,169	0,053	0,035	0,011	0,009
4	500	20	99,02	-	0,154	0,099	0,027	0,242	0,011	0,016
5	500	30	98,28	-	0,019	0,112	0,052	0,834	0,038	0,034
Осадитель - HNO <sub>3</sub>										
6	500	10	99,13	0,48	-	0,134	0,037	-	0,011	0,007
7	500	20	97,13	1,14	-	0,175	0,181	0,567	0,024	0,015
8	500	30	95,36	2,05	-	0,176	0,426	1,84	0,025	0,037

Наиболее чистый оксид кремния получен при температуре прокаливания  $500^\circ\text{C}$  и концентрации щелочи 10%. Наличие оксида титана явление положительное, так

как  $\text{TiO}_2$  увеличивает каталитическое действие  $\text{SiO}_2$  и снижает влияние лучистого механизма переноса тепла.

Т а б л и ц а 3

№ п/п	Режим синтеза		Размеры частиц, $\mu\text{m}$			Наибольшее содержание частиц крупностью $\mu\text{m}$
	Na OH, %	$T_{\text{ш}}$ , °С	max	min	median	
1	10	50	0,187	0,087	0,111	0,121(28%)
2	20	50	0,404	0,260	0,319	0,325(327%)
3	30	50	0,701	0,325	0,439	0,451(25%)

Очевидно, синтезу частиц нанометровой размерности соответствуют технологические режимы: концентрации щелочи 10% и температура  $50^\circ\text{C}$ .

Реализация D – оптимального плана Кифера-Коно позволила после обработки экспериментальных данных получить уравнения регрессии, устанавливающие зависимость содержания ( $y_1$ ) и крупности ( $y_2$ ) час-

тиц диоксид кремния от концентрации ( $x_1$ ) и температуры электролита ( $x_2$ ) при синтезе аморфного микрокремнезема из опал-кристобалитовых биоморфных пород. Регрессионные уравнения имеют вид (табл. 4 – уравнения регрессии и статистические оценки адекватности полученных зависимостей).

Т а б л и ц а 4

N п/п	Значения i, j	0	1	2	12	11	22	$\hat{F}$	$F_{\text{кр}}$
1	$\sigma_{ij}$	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	-	-
2	$x_{ij}$	1	$x_1$	$x_2$	$x_1x_2$	$x_1^2$	$x_2^2$	-	-
3	$y_1$	88,3	-11,6	-1,5	8,9	-3,3	-13	1,7	27,34
4	$y_2$	0,26	0,02	0,01	-0,08	-0,02	-0,035	5,9	27,34

Проверка адекватности уравнений регрессии  $y_i$  из условия Фишера  $\hat{F} < F_{\text{кр}} \varphi_1 =$

$= 3; \varphi_2 = 9) = 27,34$  не противоречит предположению о достоверности модели.

Графическая интерпретация уравнений  $y_i$  представлена на рис. 1 (содержание оксида кремния при разных режимах обработки  $y_1$ ) и рис. 2 (зависимость содержания

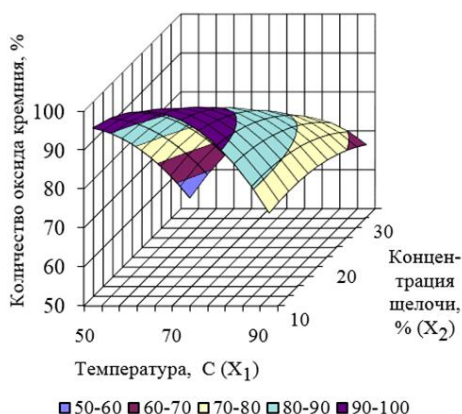


Рис. 1

При исследовании свойств синтезированного микрокремнезема применялись методы: инфракрасной спектроскопии (Инфралюм ФТ-02) для определения содержания диоксида кремния, структуры поверхности частиц микро- и наноразмерного уровня; термогравиметрический анализатор (TGL/SDTA851e) для изучения скорости изменения массы, температуры вещества во времени; рентгенофазовый анализ (DRON-6) для определения фазового состава вещества; лазерной вспышки (LFA-427) для определения теплопроводности вещества. Методики испытаний изложены в работе [2].

## ВЫВОДЫ

1. Выход аморфного микрокремнезема (опала) зависит: от температуры прокаливания породы перед экспозицией в электролите; температуры и концентрации водного раствора едкого натра; способа осаждения диоксида кремния; длительности экспонирования породы в электролите и соотношения фаз жидкой и твердой (Ж:Т).

2. Для синтеза диоксида кремния, представленного минералом опал, можно рекомендовать нижеследующий технологический режим синтеза: температура прокаливания 500°C, концентрация и температура электролита соответственно 10% и 50°C;

оксида кремния от концентрации ( $x_2$ ) и температуры ( $x_1$ ) водного раствора едкого натра).

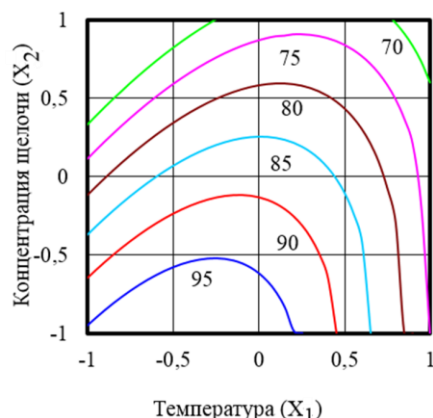


Рис. 2

длительность экспонирования 2 часа, соотношение Ж:Т – 14:1, осаждение производить раствором азотной кислоты.

3. Проведение синтеза диоксида кремния с учетом рекомендованных технологических режимов дает возможность обеспечить: выход  $S_1O_2$  – до 87%; крупность частиц (опала) диоксида кремния 87...187 нм; содержание диоксида кремния выше 99%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Седова А.А., Сивко А.П., Осипов А.К., Селяев В.П., Куприяшкина Л.И. Синтетический аморфный микрокремнезем – как сырье для варки "чистых" и увиолевых многокомпонентных стекол // Сб. докл. Девятой международной конференции. Стеклопрогресс-XXI. – Саратов, 2018. С. 2...10.
2. 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.
3. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния. – Рига: Зинатне, 1978.
4. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment // Industrial and engineering chemistry research. – 2011, №50. P. 13598...13613.
5. Неймарк И.Е., Шейфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наукова думка, 1973.
6. Медицинская химия и применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003.

7. Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. – М.: Медицина, 1989.

8. Tsai W.T., Hsien K.J., Yang J.M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution // Journal of Colloid and Interface Science. – V. 275, № 2, 2004. P. 428...433.

9. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Селяев В.П. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1991.

10. 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; опублик. 20.08.14, Бюл. № 23. – 7 с.

11. Пат. N2625114. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом: патентообладатель ФГБОУ ВПО "Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева" - N 2016115956; опублик. 11.07.2017, Бюл. N20. – 9с.

12. Селяев В.П., Седова А.А., Куприяшкина Л.И., Осипов А.К. Оптимизация технологических режимов получения золь-гель методом высокочистого микрокремнезема с частицами наноразмерного уровня // Изв. вузов. Строительство. – 2018, №2. С.5...13.

## REFERENCES

1. Sedova A.A., Sivko A.P., Osipov A.K., Selyaev V.P., Kupriyashkina L.I. Sinteticheskiy amorfnuy mikro-kremnezem – kak syr'e dlya varki "chistyykh" i uviolevyykh mnogokomponentnykh stekol // Sb. dokl. Devyatoy mezhdunarodnoy konferentsii. Stekloprogress-XXI. – Saratov, 2018. S. 2...10.

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

3. Voronkov M.G., Zel'chan G.I., Lukevits E.Ya. Kremniy i zhizn'. Biokhimiya, farmakologiya i

toksikologiya soedineniy kremniya. – Riga: Zinatne, 1978.

4. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment // Industrial and engineering chemistry research. – 2011, №50. P. 13598...13613.

5. Neymark I.E., Sheyfayn R.Yu. Silikagel', ego poluchenie, svoystva i primenenie. – Kiev: Naukova dumka, 1973.

6. Meditsinskaya khimiya i primenenie dioksida kremniya / Pod red. A.A. Chuyko. – Kiev: Naukova dumka, 2003.

7. Gorchakov V.D., Sergienko V.I., Vladimirov V.G. Selektivnye gemosorbenty. – М.: Meditsina, 1989.

8. Tsai W.T., Hsien K.J., Yang J.M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution // Journal of Colloid and Interface Science. – V. 275, № 2, 2004. P. 428...433.

9. Solomatov V.I., Vyrovoy V.N., Selyaev V.P. Polistrukturная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1991.

10. Пат.2526454 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S 01 V 33/18. Sposob polucheniya tonkodispersnogo amorfnogo mikro-kremnezema / V.P. Selyaev, A.K. Osipov, A.A. Sedova, L.I. Kupriyashkina; patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya "Mordovskiy gosudarstvennyy universitet im. N.P. Ogareva". – №2013104054/05; заявл. 30.01.13; опублик. 20.08.14, Бюл. № 23. – 7 с.

11. Пат. N2625114. Sposob polucheniya tonkodispersnogo amorfnogo mikro-kremnezema zol'-gel' metodom: patentoobladatel' FGBOU VPO "Mordovskiy gosudarstvennyy universitet im. N.P. Ogareva" - N 2016115956; опублик. 11.07.2017, Бюл. N20. – 9с.

12. Selyaev V.P., Sedova A.A., Kupriyashkina L.I., Osipov A.K. Optimizatsiya tekhnologicheskikh rezhimov polucheniya zol'-gel' metodom vysokochistogo mikro-kremnezema s chastitsami nanorazmernogo urovnya // Izv. vuzov. Stroitel'stvo. – 2018, №2. С.5...13.

Рекомендована кафедрой строительных конструкций архитектурно-строительного факультета. Поступила 27.03.20.