

**КУПРИЯШКИНА Л. И., КАРАНДАШОВ Д. Л.,
МУХАНОВ М. А., МЕЩЕРЯКОВ А. Е., НУРЛЫБАЕВ Р. Е.**

**АТЕМАРСКИЙ ДИАТОМИТ КАК СЫРЬЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА ¹**

Аннотация. Проведен анализ диатомитовых пород Атемарского месторождения Республики Мордовия. Описана методика анализа силикатной породы для получения микрокремнезема из природного диатомита. Проведен сравнительный анализ синтезированного микрокремнезема и стандартного порошка белой сажи. Получен термогравиметрический анализ синтезированного кремнезема из Атемарского диатомита. Приведены показатели теплопроводности полученного микрокремнезема.

Ключевые слова: диатомит, аморфный кремнезем, кислота, щелочь, температура прокаливания, осаждение, примеси, теплопроводность, синтезирование, теплопроводность.

**KUPRYASHKINA L. I., KARANDASHOV D. L., MUKHANOV M. A.,
MESHCHERYAKOV A. E., NURLIBAEV R. E.**

ATEMARSKIY DIATOMITE AS RAW MATERIAL TO OBTAIN MICROSILICA

Abstract. The analysis of diatomite rocks of the Atemar Deposit of the Republic of Mordovia is carried out. The procedure of analysis of silicate rock, used for obtaining microsilica from natural diatomite, is described. A comparative analysis of the synthesized microsilica and the standard white soot powder is presented. A thermo-grav analysis of the synthesized microsilica obtained from Atemarskiy diatomite is carried out. The parameters of the thermal conductivity of the obtained microsilica are provided.

Keywords: diatomite, amorphous silica, acid, alkali, calcination temperature, precipitation, impurities, thermal conductivity, synthesis, thermal conductivity.

Строительные композиционные материалы – это поликомпонентные системы, включающие в себя различные специализированные вяжущие, химические модифицирующие добавки, наноразмерные кремнезем и силикаты, специальные заполнители и т.д. [1]. Получение набора кремнеземных наночастиц различного строения актуально. Такие нанокомпозиты уже нашли применение в промышленности для изготовления специальных покрытий, огнестойких материалов, деталей автомобилей,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Мордовии № 18-48-130001 «Оптимизационное моделирование свойств теплоизоляционных функционально-градиентных изделий на основе минеральных порошков оксида кремния, синтезированного из природного диатомита».

электронных и оптических устройств [2]. Материалы на основе кремнезема имеют высокую стойкость к тепловому удару, обладают превосходными электроизоляционными свойствами при высоких температурах, могут длительно использоваться без изменения свойств при температуре 1000 °С и кратковременно при более высоких температурах.

В качестве исходного материала для получения аморфного кремнезема в нашей стране служит кремнеземсодержащее сырье, к которому относятся диатомиты, трепел и опока. Эти породы состоят на 70-90% по массе из различных модификаций диоксида кремния. Сырьевой базой кремнеземсодержащего сырья для получения кремнезема в Республике Мордовия могут служить два месторождения диатомита – Атемарское и Анучинское. Добыча ископаемых осуществляется открытым способом. Порошок диатомита нерастворим в кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄) и относится к кислым породам. Для перевода его в раствор необходимо сплавление. Наиболее удобным плавнем является смесь Na₂CO₃ и K₂CO₃. При этом температура плавления составляет 800-900 °С.

Прежде всего, были определены общая влажность диатомита и потери при прокаливании. Результаты анализа показывают, что общая влажность породы составила 5,5-6,0%. Потери при прокаливании составили около 9%, что свидетельствует о наличии органических составляющих в породе.

В основу получения кремнезема из природного диатомита взята методика анализа силикатной породы. Навеску диатомита 5 – 7,5 г, смешивали с шестикратным количеством щелочного плавня. Проводили сплавление в платиновых и корундовых тиглях в муфельной печи при температуре 800-900 °С. Полученный плав выливали на силикатный кирпич или переливали в платиновый тигель, переносили в химический стакан, добавляли дистиллированную воду, подкисляли концентрированным раствором HCl и выпаривали досуха. Эту операцию повторяли для полного обезвоживания гидратированного диоксида кремния. Нерастворенным оставался гидратированный оксид кремния (IV), который отделяли фильтрованием. Промывали осадок 0,5% раствором HCl 6 – 8 раз. Осадок сушили на воздухе, непосредственно на фильтре, затем переносили с фильтра в чашку Петри и сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

В нашем случае кремнезем из диатомита получен при низких значениях pH. pH относится к наиболее важному фактору, влияющему на пористую структуру силикагеля, при которой формируется мокрый гель. Величина pH осаждения влияет на размер частиц, образующих скелет геля, пористость «мокрого» и высушенного геля. В процессе работы pH не изменялся, оставаясь в пределах 0,6 до фильтрования и 0,8 – 0,85 после промывания осадка на фильтре.

Данный способ получения микрокремнезема трудоемкий, длительный, требует большой затраты электроэнергии.

Изучена возможность получения микрокремнезема из диатомита путем удаления примесей (оксидов Fe, Al, Ca, Mg и др.) соляной кислотой. Навески просушенного диатомита помещали в колбы, заливали соляной кислотой определенной концентрации (1, 2, 3 или 4 М) и кипятили на плитке в течение 1 – 1,5 часов. Нерастворившийся остаток отфильтровывали, промывали водой и анализировали на содержание диоксида кремния, Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Результаты химического анализа представлены в таблице 1. Содержание $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в осадке составило 78-79 %. Понижение содержания $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в осадке наблюдалось по мере увеличения концентрации HCl, что, вероятно, связано с переходом кремниевой кислоты в растворимое состояние [3]. Содержание оксида железа составило 4–6%, оксида алюминия – 5–8%. Наибольшая их концентрация в фильтрате наблюдается при обработке диатомита 2 М соляной кислотой.

Таблица 1

Результаты химического анализа Атемарского диатомита после обработки HCl

№ п/п	Навеска диатомита, г	Масса осадка, г	Определяемые параметры			Кон-ция HCl, моль/л
			$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	Al_2O_3	
1	1,0014	0,8933	$79,50 \pm 0,35$	$4,48 \pm 0,24$	$5,65 \pm 0,36$	1
2	1,0025	0,8591	$78,80 \pm 0,33$	$6,08 \pm 0,17$	$8,12 \pm 0,16$	2
3	1,0036	0,8482	$79,35 \pm 0,27$	$5,12 \pm 0,20$	$7,35 \pm 0,23$	3
4	1,0020	0,8408	$78,90 \pm 0,30$	$4,16 \pm 0,28$	$5,30 \pm 0,32$	4

На рисунках 1 и 2 представлены ИК-спектры микрокремнезема, полученного из диатомита путем сплавления последнего со щелочным плавнем, тонкодисперсного кремнезема, известного под названием «белая сажа», взятого в роли стандартного образца, а также кремнезема, выделенного из диатомита путем отмывания примесей обработкой соляной кислотой.

По данным ИК-спектров можно заключить, что микрокремнеземы, полученные различными способами, идентичны со спектрами стандартного образца «белая сажа». Во всех спектрах присутствует широкая полоса поглощения в области волновых чисел 3500–3300 cm^{-1} , а также более узкая полоса в пределах 1630–1640 cm^{-1} . Широкая полоса поглощения соответствует адсорбированной воде, полоса поглощения 1631 cm^{-1} соответствует молекулам воды, имеющим водородные связи с силанольными группами. Полосы поглощения 1100–1087 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи Si – O – Si. На поверхности кремнезема содержатся в большом количестве адсорбционная вода и

силанольные группы. Наличие силанольных групп на поверхности кремнезема очень важно, так как они значительно более активны и легко вступают в химические реакции. Протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции ионного обмена.

Размер частиц полученного кремнезема определяли с помощью оптического микроскопа Nikon LV-150. Установлено, что микрокремнезем из Атемарского диатомита имеет размер частиц 5 – 10 мкм. По результатам исследований можно сделать вывод, что нами получен из природного диатомита тонкодисперсный порошок кремнезема, который был исследован термогравиметрическим методом на устройстве термогравиметрического и дифференциально-термического анализа TGA/SDTA 851. На рисунке 3 представлена термограмма синтезированного кремнезема из Атемарского диатомита.

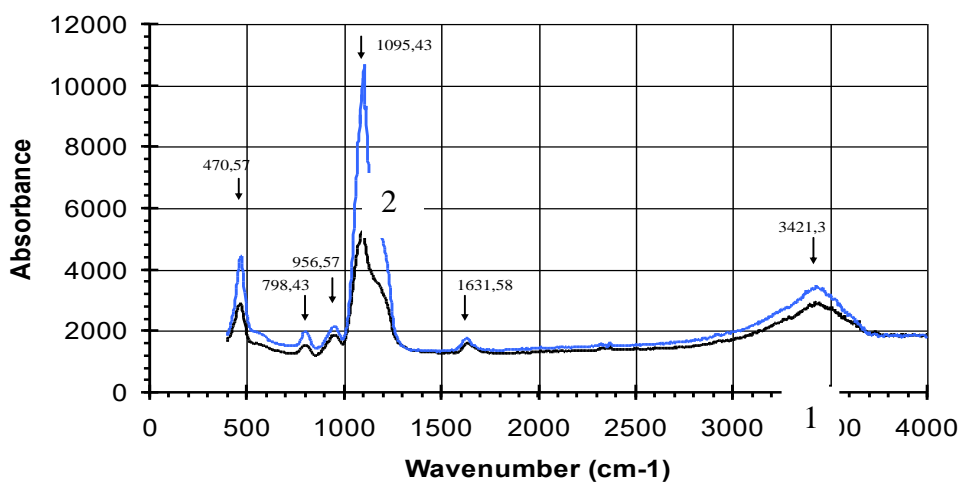


Рис. 1. Кривые спектрального анализа синтезированного кремнезема, промытого 0,5%-ным раствором HCl и стандартного образца белой сажи (1 – кремнезем из диатомита, 2 – белая сажа).

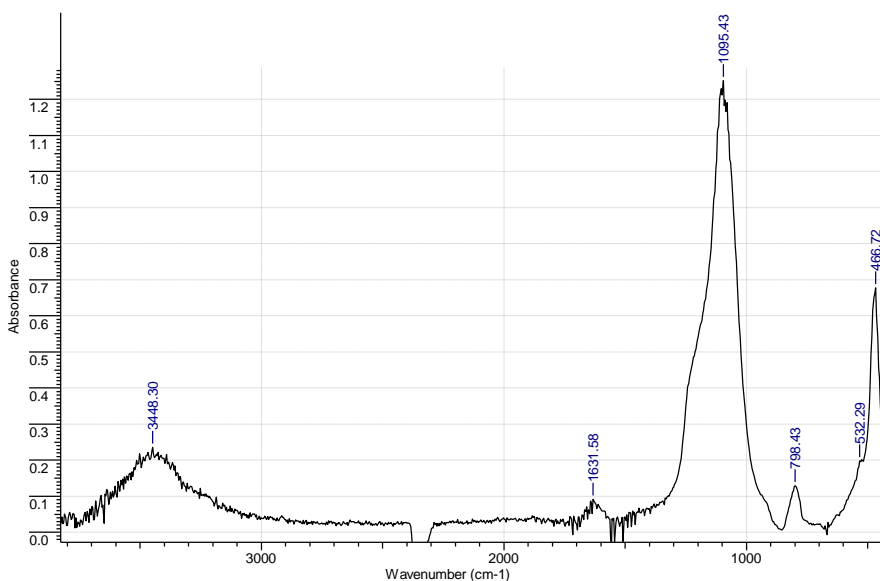


Рис. 2. Кривая спектрального анализа Атемарского диатомита после обработки 2 М раствором HCl.

Анализируя полученные кривые видно, что при нагревании порошка от 70 до 165 °С образец теряет около 21% своей массы за счет удаления адсорбированной воды. С повышением температуры до 250 – 400 °С потеря массы составляет 5,7%, вероятно, за счет удаления поровой воды. С повышением температуры до 420-500 °С потеря массы составляет 1,7%. Дальнейший рост температуры до 1200 °С не сопровождается изменением массы.

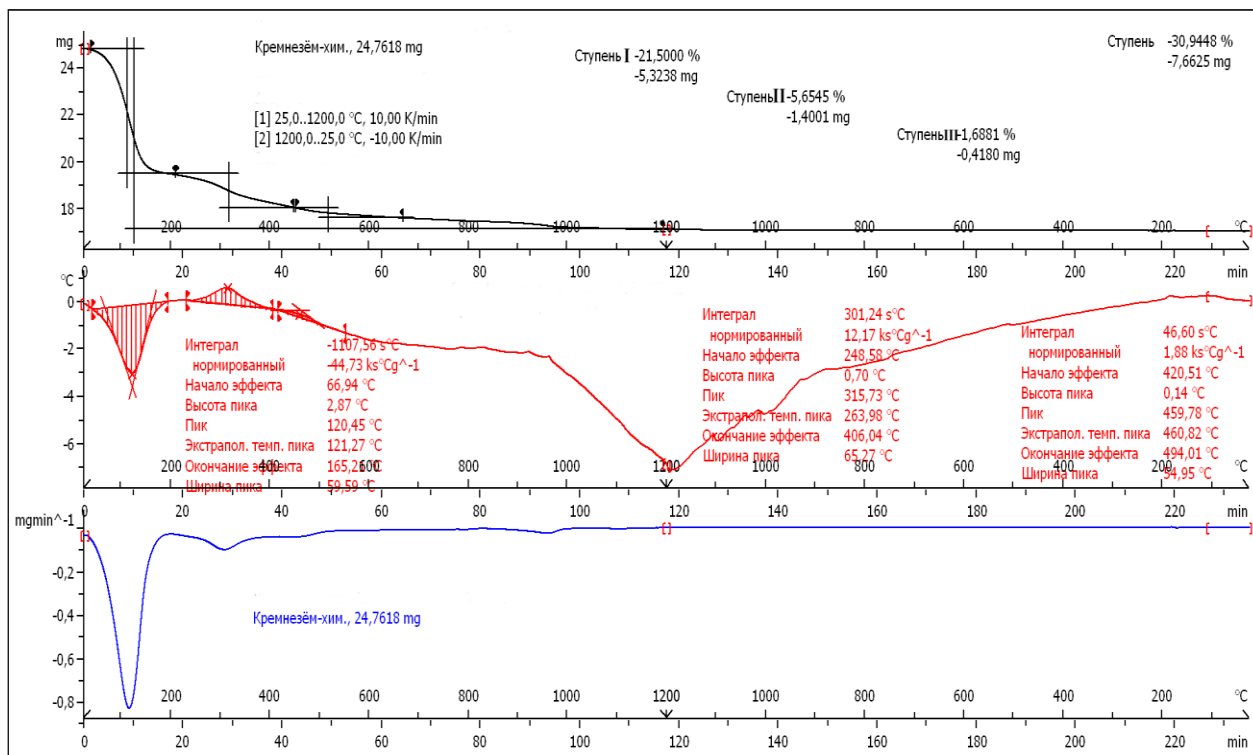


Рис. 3. Кривая термогравиметрического анализа синтезированного кремнезема из Атемарского диатомита, промытого 0,5%-ным раствором HCl.

Нанопорошки имеют низкую теплопроводность и могут быть использованы в качестве теплоизоляторов и теплоизолирующих прокладок, поэтому изучена теплопроводность микрокремнезема [4; 5]. В таблице 2 представлены результаты анализа, сделанные на измерителе теплопроводности ИТС-1.

Таблица 2

Результаты анализа теплопроводности микрокремнезема

№ п/п	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Производимые действия
1	0,090	—
2	0,087	Прокаливание при 200 °С в муфельной печи в течение 30 мин
3	0,050	СВЧ-излучение в течение 5 мин
4	0,042	Измельчение растиранием
5	0,040	СВЧ-излучение в течение 5 мин

Из таблицы 2 видно, что микрокремнезем без предварительного прокаливания имеет теплопроводность $\lambda = 0,090$ Вт/(м·К). После прокаливания при 200 °С в муфельной печи в течение 30 минут теплопроводность составила $\lambda = 0,087$ Вт/(м·К), после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут – $\lambda = 0,050$ Вт/(м·К). При дополнительном измельчении до обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут – $\lambda = 0,040$ Вт/(м·К). Таким образом, при взаимодействии СВЧ-излучения происходит удаление адсорбированной воды, увеличение пористости микрокремнезема, что ведет к уменьшению теплопроводности дисперсной системы более чем в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезёма. В 2-х частях. – М.: Мир, 1982. – 1128 с.
2. Селяев В.П., Осипов А.К., Писарева А.С. Наночастицы, порошки, структуры, технологии: аналит. обзор. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. – 84 с.
3. Патент 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.
4. Долгов И. П., Киселев Н. Н., Куприяшкина Л. И., Нурлыбаев Р. Е., Селяев В. П. Разработка вакуумных панелей на основе микрокремнезема из наноструктурированного порошка частиц диатомита [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2018. – № 9. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/razrabotka-vakuumnyh-panelej-na-osnove-mikrokremnezema-iz-nanostrukturirovannogo-poroshka-chastic-diatomita> (дата обращения 08.04.2019).
5. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Киселев Н.Н., Селяев П.В. Оптимизация состава наполнителя вакуумной теплоизоляционной панели на основе пирогенного микрокремнезема // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2017. – № 5. – С. 36–42.