

КУПРИЯШКИНА Л. И., РОДЬКИНА Д. А., УСАНОВА Е. Ю., ЕРМОЛАЕВ В.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Аннотация. Рассмотрены методы получения микрокремнезема, широко применяемого в различных отраслях промышленности. Выявлены недостатки методов и пути их устранения. Для синтезирования высококачественного микрокремнезема в качестве осадителя кремниевой кислоты из щелочного раствора предложено использовать концентрированную азотную кислоту.

Ключевые слова: диатомит, микрокремнезем, модификация, кислота, щелочь, термическая обработка, химический анализ, осадок, фильтрат.

KUPRYASHKINA L. I., RODKINA D. A., USANOVA E. Y., YERMOLAEV V. V.

OBTAINING HIGH-QUALITY MICROSILICA

Abstract. The methods of obtaining microsilica, widely used in various industries, are considered. Shortcomings of the methods and ways of their improving are revealed. For the synthesis of high-quality microsilica the authors suggest using concentrated nitric acid as a precipitator of silicic acid from an alkaline solution.

Key words: diatomite, microsilica, modification, acid, alkali, heat treatment, chemical analysis, sediment, filtrate.

Диоксид кремния – вещество широкого применения, которое необходимо для приготовления биоцидных, огнестойких тканей, особо «чистого» увиолевого стекла, высокопрочных бетонов, теплоизоляционных материалов, керамики, огнеупоров, резины, волоконно-оптического кабеля, а также в пищевой (добавка Е 551), фармацевтической и текстильной отрасли. В настоящее время наблюдается значительный рост потребления аморфных кремнеземов в мировой промышленности. Помимо традиционного их использования в качестве добавок в резину, пластмассу, бумаги, для изготовления клеев, жидкого стекла, керамики, адсорбентов и т. д. значительно увеличивается потребление нанодисперсного химически чистого аморфного кремнезема в высокотехнологичных отраслях промышленности. В качестве исходного материала для его получения в нашей стране служит кремнеземсодержащее сырье, к которому относятся диатомиты, трепел и опока. Эти породы на 60–80 % по массе состоят из различных модификаций диоксида кремния. Сырьевой базой кремнеземсодержащего сырья для получения кремнезема в Республике Мордовия могут служить два месторождения диатомита – Атемарское и Анучинское с суммарными запасами 21106 тыс. м³ [1].

На основе переработки фторидных отходов, которые образуются в результате вскрытия титанокремниевое концентрата плавиковой кислотой с получением раствора, содержащего кремний в виде фторидных соединений, можно получить диоксид кремния [2]. При использовании фторидных соединений, которые являются агрессивными продуктами, возникает необходимость применять дорогостоящие материалы, а также создавать повышенные меры безопасности для обслуживающего технического персонала, что ведет к существенному повышению себестоимости диоксида кремния.

Известен способ получения диоксида кремния, получаемого карбонизацией жидкого стекла углекислым газом. Процесс карбонизации ведут до достижения pH 9–10,5. Полученную суспензию подвергают гидродинамической активации, затем суспензию нейтрализуют серной кислотой до pH 5,0–8,5 с выдержкой в реакторе, промывают горячей водой и подвергают распылительной сушке [3]. Но многооперационность, использование для нейтрализации серной кислоты, а затем образование сернокислых стоков, которые являются целевым технологическим продуктом, приводит к удорожанию, усложняет аппаратное оформление и не решает экологические задачи.

При получении диоксида кремния путем сжигания четыреххлористого кремния в потоке кислорода и водорода требуются большие энергозатраты и серьезные меры по обеспечению взрывобезопасности. При обработке мелкодисперсной кремнийсодержащей пыли газоочистки электротермического производства кремния и кремнистых ферросплавов получается недостаточно чистый микрокремнезем, поэтому необходимы дополнительные затраты по очистке продукта. Способы получения диоксида кремния высокой чистоты из рисовой шелухи недостаточно рациональны и экологически небезопасны, либо требуют сложных и дорогостоящих систем очистки.

При растворении силиката натрия в автоклаве в воде под избыточным давлением 0,57–0,59 МПа, с обработкой раствора газовой смесью, содержащей углекислый газ, можно получить высокодисперсного диоксида кремния, но недостаточно высокого качества [4].

Авторским коллективом был рассмотрен метод получения микрокремнезема путем синтеза аморфного кремнезема из прокаленного диатомита действием щелочи [5]. Однако недостаток данного метода заключается в том, что предложенный способ получения кремнезема является трудоемким, длительным и позволяет получать небольшие количества конечного продукта. При низких значениях pH происходят потери кремнезема за счет перехода кремниевой кислоты в истинно-растворимое состояние. Поэтому коллоидно-растворенную кремниевую кислоту необходимо дегидратировать и коагулировать, истинно-растворенную – полимеризировать и дегидратировать. Для уменьшения потерь кремниевой кислоты проводят повторные операции с фильтратом (выпаривание) или введение раствора

желатина. После осаждения кремниевой кислоты концентрированной HCl в фильтрате установлены высокое содержание хлорид-ионов. В этих условиях возможна сорбция хлорид-ионов кремниевой кислотой. Для удаления хлорид-ионов из осадка требуется длительное промывание его горячей водой, подкисленной HNO₃ [6].

Поэтому необходимо разработать метод, который позволит экономить время на промывание осадка водой для удаления хлорид-ионов, увеличить выход продукта и получить более чистый микрокремнезем с минимальным содержанием примесей.

Известно [1], что природный диатомит необходимо предварительно прокалывать, так как при прокаливании, прежде всего, происходит удаление адсорбционной воды (в интервале температур 100 ÷ 300 °С), затем поровой воды (300 ÷ 400 °С) с последующим выгоранием органических веществ при температуре выше 400 °С. Уже при температуре 500 °С и более в диатомите возможен фазовый переход β-кварца в α-кварц.

Время прокаливания, как правило, составляет от 30 до 120 минут, так как продолжительность тепловой обработки диатомита более 2 часов может привести к разложению минеральных составляющих. В представленной работе термообработка диатомита осуществлялась при: 100, 200, 300, 400, 500, 600 °С в муфельной печи в алундовых и корундовых тиглях. В процессе прокаливания наблюдалось изменение цвета породы от серой до красно-бурой. Химический состав природного диатомита в зависимости от времени прокаливания при стабильной температуре (Т = 500 °С) представлен в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав природного диатомита в зависимости от времени прокаливания по данным рентгенофлуоресцентного анализа (Т = 500 °С)

№ п/п	t, мин	Элементный состав W, %							
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
1	30	88,51	3,45	4,17	1,25	0,387	0,358	0,159	0,0267
2	60	88,11	3,81	4,08	1,31	0,418	0,335	0,150	0,0513
3	90	89,18	2,93	4,13	0,913	0,426	0,380	0,196	0,0313
4	120	87,13	4,07	4,18	1,48	0,466	0,430	0,224	0,0540

Из таблицы 1 видно, что химический состав диатомита при стабильной температуре (500 °С) практически не зависит от времени прокаливания. Содержание кремнезёма SiO₂ составляет около 88%.

После термической обработки измельченный и прокаленный диатомит отвешивали на технических весах, помещали в коническую колбу на 500–750 мл, добавляли 350 мл раствора NaOH различной концентрации: 10, 20, 30%, накрывали часовым стеклом и выдерживали в

термостате при температуре 90 °С в течение 2 часов, периодически перемешивая. Соотношение Ж-Т фаз составляло 6:1 – 14:1.

Для поддержания температуры в работе использовали криотермостат жидкостной ТЖ-ТС-01/16К-40. По истечении времени горячий раствор фильтровали через неплотный фильтр. Из полученного фильтрата осаждали кремниевую кислоту HNO_3 . Кислоту добавляли медленно, при перемешивании до кислой реакции раствора (рН 1–2). Раствор упаривали досуха в термостойком стакане на водяной или песчаной бане. Сухой остаток обрабатывали 2–3 раза небольшими порциями концентрированной HNO_3 для обезвоживания гидратированного диоксида кремния (IV). Затем добавляли 200–250 мл горячей дистиллированной воды и продолжали нагревать на водяной бане до полного растворения солей. Нерастворимым оставался только гидратированный оксид кремния (IV) в виде хлопьевидной массы. После выдерживания осадок отфильтровывали через неплотный беззольный фильтр и промывали на фильтре до отрицательной реакции на ион железа (III) с роданидом. Осадок подсушивали на фильтре, затем переносили в чашку Петри и сушили при 100–160 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Выход аморфного кремнезёма в зависимости от концентрации щелочи и температуры прокаливания представлен в таблице 2.

Таблица 2

Выход аморфного кремнезёма из прокаленного диатомита в зависимости от концентрации щелочи (температура термостатирования 90 °С, $\tau = 2$ ч)

№ п/п	Т, °С	Конц. NaOH, %	Диатомит	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, г	Выход, %	Соотношение Ж:Т
Осадитель – концентрированная HNO_3						
1	500	10	25,0	12,10	48,4	14:1
2		20	25,0	17,30	69,2	14:1
3		30	25,0	21,81	87,2	14:1

Выход аморфного кремнезёма зависит от температуры прокаливания, концентрации щелочи, соотношения Ж:Т и природы кислоты, которой проводилось осаждение. Наибольший выход кремнезёма получен при использовании 30% NaOH, температуры прокаливания 500 °С, соотношения Ж:Т 14:1, осадитель – концентрированная HNO_3 выход составил 87,2% (табл. 2).

Результат химического анализа порошков синтезированного кремнезёма показали (табл. 3), что они состоят на 95,36 ÷ 99,13% из диоксида SiO_2 . Основными примесями являются Na_2O . Оксиды железа, алюминия, кальция, калия, титана содержатся в небольших количествах, которые можно отнести к микрокомпонентам.

Элементный состав порошка аморфного кремнезема, синтезированного из прокаленного диатомита ($\tau = 2$ ч), в зависимости от концентрации NaOH по данным рентгенофлуоресцентного анализа

№ п/п	Т, °С	Конц. NaOH, %	SiO ₂	Na ₂ O	Cl ⁻	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
Осадитель – концентрированная HNO ₃										
1	500	10	99,13	0,48	-	0,134	0,0373	-	0,0113	0,0067
2		20	97,13	1,14	-	0,175	0,181	0,567	0,0244	0,0152
3		30	95,36	2,05	-	0,176	0,426	1,84	0,0251	0,0373

Примесь хлорида натрия в процессе синтеза его из раствора гидроксида натрия и выделения кремниевой кислоты хлористоводородной кислотой сорбируется на поверхности аморфного кремнезема. NaCl можно удалить обильным промыванием водой. Химический состав синтезированного кремнезема практически не зависит от температуры прокаливания, но зависит от концентрации щелочи. С увеличением концентрации щелочи уменьшается процентное содержание SiO₂ в связи с увеличением содержания оксида алюминия.

Фильтрат, полученный после отделения синтезированного кремнезема и промывания его горячей водой, анализировали на содержание оксида кремния (IV), хлорид-ионов, ионов железа (III) и pH. Результаты анализа свидетельствуют, что после выделения кремниевой кислоты концентрированной HNO₃, pH фильтрата равен ~1, что является важным условием получения тонкодисперсного кремнезема. Фильтрат должен быть непременно кислым (pH 1–2); при этом возможно повышение растворимости кремниевой кислоты.

После осаждения кремниевой кислоты концентрированной HCl в фильтрате установлено высокое содержание хлорид-ионов. В этих условиях возможна сорбция хлорид-ионов кремниевой кислотой. Для удаления хлорид-ионов из осадка требуется длительное промывание его горячей водой, подкисленной HNO₃.

С целью экономии времени на промывание осадка водой для удаления хлорид-ионов удобнее в качестве осадителя кремниевой кислоты из щелочного раствора использовать концентрированную HNO₃. Содержание хлорид-ионов в фильтрате в этом случае минимально

Предложенный метод отличается тем, что:

1) в качестве осадителя вместо концентрированного раствора HCl был использован раствор концентрированного HNO₃;

2) для удаления хлорид-ионов из осадка не требуется длительное промывание его горячей водой, подкисленной HNO₃, так как содержание хлорид-ионов в фильтрате в этом случае минимально;

3) увеличивается выход аморфного микрокремнезема (он составляет 87,2 %).

4) получается более чистый микрокремнезем, с минимальным содержанием примесей (результат химического анализа порошка синтезированного кремнезема составляет $95,36 \div 99,13$ % SiO_2);

На основании технического результата был выдан патент на разработку высококачественного микрокремнезема из природного диатомита осаждением раствора азотной кислоты [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карандашов Д. Л., Куприяшкина Л. И., Мещеряков А. Е., Муханов М. А., Нурлыбаев Р. Е. Атемарский диатомит как сырье для получения микрокремнезема [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2019. – №5. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/atemarskij-diatomit-kak-syre-dlya-polucheniya-mikrokremnezema> (дата обращения 25.03.2021).
2. Патент 22625544 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/12. Способ переработки кварц-лейкоксенового концентрата / М. П. Федун, В. К. Баканов, В. В. Пастихин, Л. Б. Чистов; патентообладатели: Федун Марина Петровна (RU), Баканов Виталий Константинович (RU), Пастихин Валерий Васильевич (RU), Чистов Леонид Борисович (RU). – № 2004115726/02; заявл. 26.05.2004; опубл. 20.10.2005. Бюл. № 29.
3. Патент 2023664 Российская Федерация, МПК С01В 33/18. Способ получения осажденного кремнеземного наполнителя / В. В. Деревянко, В. Ф. Соболев, Е. П. Попляков, Ю. Н. Зверев, В. М. Балабанов; патентообладатель Соболев Валентин Федорович. – № 5019457/26; заявл. 23.09.1991; опубл. 30.11.1994. Бюл. № 24.
4. Патент 2625114 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом / В. П. Селяев, А. А. Седова, Л. И. Куприяшкина, А. К. Осипов, П. В. Селяев; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва». – № 2016115956; заявл. 22.04.2016; опубл. 11.07.17. Бюл. № 20.
5. Патент 2156734 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18 Способ получения белой сажи / Г. А. Дружбин, Н. И. Карапира, И. О. Кузнецов, В. И. Чудновцев; патентообладатель Кузнецов Игорь Олегович. – № 2000107665/12; заявл. 30.03.2000; опубл. 27.09.2000. Бюл. № 27.

6. 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. Огарёва». – № 2013104054/05; заявл. 30.01.13; опубл. 20.08.14. Бюл. № 23.

7. Патент 2740995 Российская Федерация, МПК 51 С01В 33/18, С01В 33/193. Способ получения микрокремнезема из природного диатомита осаждением раствора азотной кислоты / В. П. Селяев, Л. И. Куприяшкина, А. А. Седова, Д. Л. Карандашов, М. А. Муханов; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва». – № 2020116983; заявл. 22.05.2020; опубл. 22.01.2021. Бюл. № 3.