

КУПРИЯШКИНА Л. И., ОСИПОВ А. К.,

САВИНОВА О. Н., СЕДОВА А. А., СЕЛЯЕВ В. П.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА
НА КАЧЕСТВО СИНТЕЗИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА**

Аннотация. Изучено влияние температуры прокаливания диатомита на качество синтезированного аморфного микрокремнезема. Установлено, что синтез кремнезема из прокаленного диатомита, при температуре не выше 500 °С в течение 2-х часов и менее, позволяет получить аморфный кремнезем высокой чистоты, содержащий 99,63–99,30 % SiO₂ и незначительные примеси оксидов железа, алюминия и др.

Ключевые слова: природный диатомит, температура прокаливания, синтезированный кремнезем, термостатирование, фильтрат, рентгенофлуоресцентный анализ.

KUPRIYASHKINA L. I., OSIPOV A. K.,

SAVINOVA O. N., SEDOVA A. A., SELYAEV V. P.

**THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE OF NATURAL
DIATOMITE ON QUALITY OF SYNTHESIZED SILICA**

Abstract. The effect of the calcination temperature of diatomite on the quality of synthesized amorphous microsilica was studied. It was found that the synthesis of silica from calcined diatomite, at a temperature of no higher than 500 °C for 2 hours or less, makes it possible to obtain amorphous silica of high purity, containing 99,63–99,30% SiO₂ and minor impurities of iron oxide, aluminum oxide, etc.

Keywords: natural diatomite, calcination temperature, synthesized silica, temperature control, filtrate, X-ray fluorescent analysis.

Аморфный кремнезем является одним из распространенных уникальных веществ в природе, применяемых в различных отраслях современной индустрии. Порошки аморфного кремнезема отличаются повышенной реакционной активностью. Материалы, полученные из них, имеют повышенные физико-механические, теплоизоляционные свойства, коррозионную стойкость, сорбционные свойства [1].

Существуют различные способы получения кремнезема. Классическими являются способы получения его из природных кремнийсодержащих пород – диатомита, трепела, нефелина – сплавлением с щелочными плавнями с последующим выделением кремниевой кислоты из плава действием минеральных кислот. Методы получения кремнезема без сплавления породы являются более экономичными и энергосберегающими [2; 3].

Природный диатомит рекомендуется предварительно прокаливать, т.к. он содержит большое количество органических веществ. При прокаливании диатомита, прежде всего, происходит удаление адсорбционной воды (100–300 °С), затем происходит удаление паровой воды (300–400 °С). Выгорание органических веществ происходит при температуре выше 400 °С. При температуре выше 500 °С возможен фазовый переход в диатомите β-кварца в α-кварц [4].

Нами было выбрано время прокаливания диатомита 2 часа и менее, т.к. продолжительность тепловой обработки диатомита более 2-х часов может привести к разложению структуры породы.

В работе проведена термообработка диатомита при 100, 200, 300, 400, 500, 600 °С в муфельной печи в алундовых и корундовых тиглях. В процессе прокаливания наблюдали за изменением цвета породы от серой до красно-бурой.

Химический состав природного диатомита в зависимости от времени прокаливания представлен в таблице 1. Из таблицы видно, что химический состав диатомита при прокаливании при одной температуре (500 °С) не зависит от времени прокаливания. Содержание кремнезема составляет в среднем 88,00% независимо от продолжительности прокаливания (от 30 до 120 минут).

Химический состав природного диатомита в зависимости от температуры прокаливания представлен в таблице 2. Результаты анализа свидетельствуют о снижении содержания почти всех оксидов по мере увеличения температуры прокаливания, что, вероятно, связано с разложением органических веществ, а также солей слабых кислот и полным удалением воды.

Таблица 1

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

№ п/п	t, мин	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

Элементный состав природного диатомита в зависимости от температуры прокаливания по данным рентгенофлуоресцентного анализа

№ п/п	Т, °С	W, %						
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
1	0	86,91	4,45	3,78	1,55	0,384	0,357	0,147
2	200	84,20	4,65	3,70	1,70	0,490	0,252	0,428
3	400	84,50	3,51	3,91	1,68	0,511	-	-
4	500	62,10	2,98	6,26	0,812	-	0,833	0,701
5	600	45,94	1,78	1,54	0,571	0,142	1,29	-

После термической обработки измельченный и прокаленный диатомит отвешивали на технических весах массой 25,00–50,00 г, 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. Он предназначен для термостатирования образцов, как в собственной ванне, так и во внешних системах с замкнутым или открытым контуром.

Соблюдение определенного температурного режима происходит за счет нагревания и охлаждения теплоносителя, в качестве которого в данном случае выступает дистиллированная вода. Она считается лучшим проводником, обладает минимальной вязкостью и ее часто можно менять. Работоспособность воды сохраняется при температуре до 95 °С.

По истечении времени горячий раствор фильтровали через неплотный фильтр. Из полученного фильтрата осаждали кремниевую кислоту концентрированной HCl или HNO₃. 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 HCl для обезвоживания гидратированного оксида 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 и хлорид-ионов с нитратом серебра.

Осадок подсушивали на фильтре, затем переносили в чашку Петри и сушили при 100–160 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Выход аморфного кремнезема в зависимости от концентрации щелочи и температуры прокаливания представлен в таблице 3.

**Выход аморфного кремнезема из прокаленного диатомита
в зависимости от концентрации щелочи и температуры прокаливания
($\tau = 2$ ч, t термостатирования = 90 °С)**

№ п/п	T, °С	Конц. NaOH, %	Диатомит	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{ г}$ $\bar{x} = \frac{m_1 + m_2}{2}$	Выход, %	Соотношение Ж:Т
Осадитель конц. HCl						
1	100	20	47,0	20,1	42,8	7:1
2	200		43,1	18,5	42,9	8:1
3	300		38,9	19,1	49,1	9:1
4	400		39,7	21,5	54,2	9:1
5	500		30,1	19,7	64,5	12:1
6	600		28,0	21,7	77,5	12:1
7	500	10	25,0	11,05	44,2	14:1
8		20	25,0	14,31	57,2	14:1
9		30	25,0	21,30	85,2	14:1
Осадитель конц. HNO ₃						
10	500	10	25,0	12,10	48,4	14:1
11		20	25,0	17,30	69,2	14:1
12		30	25,0	21,81	87,2	14:1

* Выделение кремниевой кислоты из раствора проводили конц. HCl или конц. HNO₃.

Как видно из таблицы 3, выход аморфного кремнезема зависит от температуры прокаливания, концентрации щелочи, соотношения Ж:Т и природы кислоты, которой проводилось осаждение. Наибольший выход кремнезема получен при использовании 30% NaOH, температура прокаливания – 500 °С, соотношение Ж:Т – 14:1, осадитель – конц. HCl. Выход составил 85,2% и 87,2% – осадитель HNO₃.

Результаты химического анализа порошков синтезированного кремнезема показали (см. табл. 4), что он состоит на 95,36 – 99,63% из оксида SiO₂. Основными примесями являются NaCl и Na₂O. Оксиды железа, алюминия, кальция, калия, титана содержатся в небольших количествах, поэтому их можно отнести к микрокомпонентам.

Небольшое количество оксида титана очень важно. TiO₂ – уникальное вещество, имеет развитую поверхность, пористую микроструктуру, значительно увеличивает каталитическое действие SiO₂. Согласно данным литературы, титан может заменить кремний на уровне микрообразования. Созданная из TiO₂ структура повторяет скелет водоросли диатомей.

Примесь хлорида натрия сорбируется на поверхности аморфного кремнезема в процессе синтеза его из раствора гидроксида натрия и выделения кремниевой кислоты хлористоводородной кислотой. 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 SiO_2 в связи с увеличением содержания оксида алюминия.

Таблица 4

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

№ п/п	Т, °С	NaOH,	SiO ₂	Na ₂ O	Cl ⁻ ,	P ₂ O ₅ ,	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
		W, %								
Осадитель конц. HCl										
1	100	20	99,43	0,382	-	0,110	0,0088	-	0,0099	0,0029
2	200		99,63	0,191	-	0,0636	0,0213	-	0,0202	0,0062
3	300		99,52	0,258	-	0,116	0,0303	-	0,0080	0,0047
4	400		99,23	0,245	-	0,129	0,0757	0,157	0,0858	0,0088
5	500		99,47	0,286	-	0,111	0,0206	-	0,0266	0,0080
6	600		99,52	-	-	0,109	0,132	0,141	0,0313	0,0095
7	500	10	99,39	-	0,0936	0,169	0,0526	0,035	0,0106	0,0096
8		20	99,02	-	0,154	0,0996	0,0267	0,242	0,0110	0,0159
			99,30	-	0,0493	0,107	0,0260	0,148	0,0118	0,0172
9	30	98,28	-	0,0193	0,112	0,0519	0,834	0,0385	0,0340	
Осадитель конц. HNO ₃										
10	500	10	99,13	0,48	-	0,134	0,0373	-	0,0113	0,0067
11		20	97,13	1,14	-	0,175	0,181	0,567	0,0244	0,0152
12		30	95,36	2,05	-	0,176	0,426	1,84	0,0251	0,0373

Фильтрат, полученный после отделения синтезированного кремнезема и промывания его горячей водой, анализировали на содержание кремния (IV), хлорид-ионов, ионов железа (III) и pH.

Цель анализа – определить pH и содержание кремния, оценить его остаточную концентрацию и потери от промывания осадка.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что после выделения кремниевой кислоты концентрированной HCl, в другом случае концентрированной HNO₃, pH фильтрата равен ~1. Это является важным условием получения тонкодисперсного кремнезема, так как фильтрат должен быть непременно кислым (pH 1–2). Однако при этом возможно повышение растворимости кремниевой кислоты. Свидетельством этого свойства

кремниевой кислоты являются завышенные результаты № 1 и 6 (см. табл. 5), где pH фильтрата ниже 1.

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 конц. HNO₃.

Из таблицы 5 видно, что содержание хлорид-ионов в фильтрате в этом случае минимально.

Таблица 5

Результаты анализа фильтрата после отделения и промывания кремнезема в зависимости от температуры прокаливания диатомита и концентрации NaOH (n = 3; t_{p,f} = 4,3; p = 0,95; t термостатирования = 90 °С, τ = 2 часа)

№ п/п	Т, °С	Конц. NaOH, %	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$, мг/л			pH
			Si(IV)	Cl ⁻	Fe ³⁺	
Осадитель конц. HCl						
1	100	20	50,91±0,99	1810,35±1,46	0,19±0,06	0,107±0,06
2	200		47,55±0,94	1437,18±1,34	0,20±0,07	0,372±0,05
3	300		37,54±0,73	2182,82±1,48	0,25±0,07	0,277±0,05
4	400		36,62±0,73	2520,02±1,49	0,41±0,27	0,980±0,26
5	500		38,27±0,75	2147,23±1,36	0,44±0,18	0,950±0,05
6	600		58,55±1,11	1792,20±1,31	0,57±0,17	0,037±0,03
7	500	10	44,28±0,62	2751,25±1,24	0,06±0,002	0,789±0,052
8		20	38,79±0,38	2893,25±1,51	0,01±0,001	0,978±0,039
9		30	32,66±0,38	3798,50±1,63	0,08±0,004	1,092±0,01
Осадитель конц. HNO ₃						
10	500	10	48,28±0,52	13,75±0,05	0,09±0,007	0,574±0,032
11		20	38,29±0,44	15,24±0,06	0,05±0,002	0,475±0,015
12		30	35,26±0,34	16,10±0,08	0,06±0,005	0,532±0,019

* Выделение кремниевой кислоты из раствора проводили конц. HCl или конц. HNO₃.

Таким образом, в результате проделанной работы:

- определены оптимальные условия прокаливания природного диатомита;
- время прокаливания – 2 часа и менее (продолжительная тепловая обработка может привести к разложению структуры диатомита);
- химический состав прокаленного диатомита зависит от температуры прокаливания;
- повышение температуры приводит к снижению содержания почти всех оксидов, что, вероятно, связано с разложением органических веществ, а также солей слабых кислот, удалением воды;
- разработана методика синтеза аморфного кремнезема из прокаленного диатомита действием щелочи;
- установлено, что выход кремнезема из диатомита составил 42,80 – 87,20% в зависимости от условий синтеза.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа синтезированный кремнезем содержит ~ 99,63% оксида кремния SiO_2 и незначительные примеси Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.

Разработанный способ получения кремнезема из Атемарского диатомита отличается простотой аппаратного оформления, дешевизной исходных материалов, небольшими затратами электроэнергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. К. Химия кремнезема / пер. с англ. – Т. 1, 2 – М.: Мир, 1982. – 712 с.
2. Пат. 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; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – № 2016115956; заявл. 22.04.2016; опубл. 11.07.2017. Бюл. № 20.
3. Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К. Изучение условий получения аморфного микрокремнезема из природного диатомита // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 4 (12). – С. 84–93.
4. Филиппович Е. Н., Хацринов А. И., Скворцов А. В., Сулейманова А. З. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области для синтеза кристаллических силикатов натрия // Вестник технологического университета. – 2010. – № 5. – С. 83–86.