

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284

### ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

В. Н. ОВЧИЯН, Э. Б. ОГАНИСЯН и А. Е. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 I 2007

Изучены условия образования ультрадисперсной аморфной двуокиси кремния при взаимодействии силиката натрия с хлоридом аммония в водно-спиртовой среде при комнатной температуре. Установлено, что в зависимости от концентрации исходных растворов осаждаются частицы двуокиси кремния разных размеров.

Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Двуокись кремния с удельной поверхностью 175-380  $\text{м}^2/\text{г}$  и размерами частиц 5-40 нм (так называемый аэросил) получают разложением паров четыреххлористого кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) в атмосфере водяного пара при 1100-1400°C [1]. Более крупные частицы аморфной двуокиси кремния с удельной поверхностью около 50  $\text{м}^2/\text{г}$  (так называемая белая сажа) получают осаждением из растворов силиката натрия кислыми реагентами обычно в присутствии солей металлов II и III групп, играющих роль коагулянтов. Далее следует фильтрация, промывка, сушка, иногда размол. Кроме того,  $\text{SiO}_2$  получают действием водного раствора аммиака на кремнефторид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [1].

Основой для получения особо чистого кремнезема золь-гель методом служат кремнеорганические эфиры (в частности, тетраэтоксисилан) при их кислотном гидролизе [2,3].

Достаточно хорошо известны и распространены способы получения мелкодисперсной двуокиси кремния путем обработки водного силикатного щелочного раствора (СЩР) кислым агентом, в частности, при температурах 35-95°C [4,5] с последующим длительным упариванием и сушкой.

Известные методы получения двуокиси кремния отличаются либо низкой дисперсностью получаемого продукта, либо достаточно сложной технологией.

Способы осаждения мелкодисперсной аморфной двуокиси кремния из СЩР кислыми реагентами, несмотря на некоторые усовершенствования, со временем не претерпели принципиальных изменений.

### Методика эксперимента

В данной работе исследования проводились с использованием натриевого СЩР с силикатным модулем  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3:1$  (молярное соотношение) и слабых водно-спиртовых растворов хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) при обычных температурах (20-25°C) [6].

В качестве активного начала, вызывающего быстрое осаждение ультрадисперсной аморфной  $\text{SiO}_2$  из СЩР, были использованы кислые водно-спиртовые растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рН 6,0-6,5). Их использование основано на установленных ранее специфических свойствах кислых спиртовых растворов [7,8].

Указанные растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  позволяют выделить  $\text{SiO}_2$  даже из весьма разбавленных СЩР с высокой степенью выхода (>85%). Полученные осадки далее подвергались фильтрации, промывке и сушке при 30-40°C.

Дисперсность полученной двуокиси кремния определяли различными методами.

1) Методом определения удельной поверхности порошков по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха (метод Б.В. Дерягина) [9]. Метод применим для частиц с размерами >70 нм.

2) Электронно-микроскопическим методом. Определения проводились на трансмиссионном электронном микроскопе фирмы "Tesla BS-500" (разрешающая способность 7Е). Препараты были изготовлены методом самооттененных одноступенчатых псевдореплик.

3) Расчетным методом на основе рентгенограмм (формула Селякова) [10].  $U=25$  кВ,  $I=5$  мА, катод-Cu ( $K_{\text{Cu}\alpha}$ ).

### Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты экспериментов при различных концентрациях водно-спиртового раствора хлорида аммония и раствора силиката натрия при постоянном молярном соотношении  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3:1$ .

Результаты исследования показали, что в зависимости от концентрации исходных растворов силиката натрия и хлорида аммония осаждаются разные по размерам частицы двуокиси кремния. При низких концентрациях СЩР 32-50 и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3,0-6,5 г/л наблюдается выпадение высокодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  с размерами <65 нм. При более высоких концентрациях осаждаются сравнительно крупные частицы  $\text{SiO}_2$  (>65 нм).

После гидроклассификации полученных осадков из низкоконтрированных исходных растворов можно выделить ультрадисперсные частицы с размерами 20-25 нм.

Были проведены также контрольные сравнительные определения размеров ультрадисперсных частиц SiO<sub>2</sub>, полученных предлагаемым способом, и аэросила марки А-175 (ГОСТ 14422-77). Они составили по электронно-микроскопическому методу и по формуле Селякова в среднем соответственно 25 и 24 нм для частиц, полученных в данной работе, и 30 и 25 нм для аэросила.

После отделения SiO<sub>2</sub> и соответствующей корректировки полученный фильтрат может быть повторно использован по назначению. Следует указать, что изменение концентрации этилового спирта в пределах 18-23% не оказывает влияния на результаты опытов.

Таким образом, предлагаемая технология получения ультрадисперсной двуокиси кремния отличается простотой, легкой реализуемостью и экономичностью. Она открывает возможности получения высокодисперсных продуктов путем обработки не только СЩР, но также и сложных многокомпонентных систем (например, горных пород).

Таблица

| N<br>п/п | Концентрация исходных растворов |                         |                                     | Размеры частиц SiO <sub>2</sub> , нм |                                        |                     |
|----------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|
|          | СЩР, г/л                        | NH <sub>4</sub> Cl, г/л | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, % | по методу Дерягина                   | по электронно-микроскопическому методу | по формуле Селякова |
| 1        | 32,35                           | 3,9                     | 18,4                                | <70                                  | 60-65                                  | 55-60               |
| 2        | 35,6                            | 4,7                     | 19,0                                | <70                                  | 60-65                                  | 55-60               |
| 3        | 41,2                            | 6,7                     | 21,3                                | <70                                  | 60-65                                  | 55-60               |
| 4        | 49,0                            | 5,9                     | 20,2                                | >70                                  | >75                                    | >60                 |
| 5        | 60,5                            | 6,9                     | 20,5                                | >70                                  | >75                                    | >60                 |
| 6        | 80,6                            | 8,9                     | 22,0                                | >70                                  | >75                                    | >60                 |
| 7        | 105,0                           | 9,0                     | 23,0                                | >70                                  | >75                                    | >60                 |
| 8*       | 35,6                            | 4,7                     | 19,0                                | <70                                  | 20-30                                  | 24-25               |

\* после гидроклассификации

## ԳԵՐՄԱՆՐԱՏՎԱԾ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎԶԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրասպիրտային միջավայրում նատրիումական սիլիկատի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությունից սենյակային ջերմաստիճանում գերմանրատված ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդի առաջացման պայմանները: Պարզվել է, որ էլման լուծույթների կոնցենտրացիայից կախված տեղի է ունենում սիլիցիումի երկօքսիդի տարբեր չափերի մասնիկների նստեցում:

## OBTAINING OF THE ULTRA-DISPERSION SILICON DIOXIDE

V. N. OVCHIYAN, E. B. OGANISYAN and A. E. GRIGORYAN

Ultra-dispersion amorphous silica formation conditions by the sodium silicate water solutions at usual temperature has been studied. As acid matter for the silica sedimentation the ammonium chloride water-spirit solutions have been used.

It has been determined that different dimension of small particles of the silica are formed depending on the initial solutions concentration. After hydro-classifying the sediment obtained from low concentrated initial solutions, ultra-dispersion particles with 20-25 nm scales can be separated.

The offered ultra-dispersion silica technology is simple and economical. It opens the possibility not only for silicate alkaline solutions, but also for more complicated multicomponent systems processing.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983, с.284.
- [2] Bertoluzza A., Fagnano C. // J. Non-Cryst. Solids, 1982, v. 48, №1, p. 117.
- [3] Панасюк Г.П., Амбарцумян С.Г. // Неорганические материалы, 1988, т. 24, №5, с. 775.
- [4] Оганесян Э.Б., Оганесян К.Б., Галстян В.Д., А. с. СССР 1212942 (1985) // Бюллетень "Открытия, изобретения", 1986, №7, с. 125.
- [5] Семенова Л.Г., Михайленко Е.Л., Булгакова Ю.О. А. с. России 2042620 (1993) // Бюллетень "Изобретения", 1995, №24, с. 157.
- [6] Пат. Армении 1829 (2006) // Бюллетень "Промышленная собственность". 2006, №3, с. 12.
- [7] Колотыркин Я.М., Коссый Г.Г. // Защита металлов, 1965, т. 1, с. 272.
- [8] Овчян В.Н., Абалян Н.П., Буддукян А.М. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №12, с. 1083.
- [9] Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., Химия, 1974, с. 244.
- [10] Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, с. 180.