Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов

Б.М. Абдурахманов[1], М.Ш. Курбанов[*,1], С.А. Тулаганов[1], М. Эрназаров[1], Л.С. Андрийко[2], А.И. Маринин[3], А.Ю. Шевченко[3]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина
[3]Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, 01033, Киев, Украина

Получена 14.06.2021

* Corresponding author: e-mail kumir60@yandex.ru, Phone: +998 97 752 1485

Показана возможность получения высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов, представляющих собой отвальные шлаки медеплавильного производства и пылевидные отходы производства кремния и ферросилиция (микрокремнезема). Описан достаточно простой и экономичный метод синтеза с использованием одного реагента (фторида (бифторида) аммония) при невысоких температурах (до 400°C). Синтезированный диоксид кремния имеет высокую степень чистоты (≈99.96%) и является аморфным, что подтверждается данными масс-спектрометрии и рентгенофазового анализа. Методом лазерной корреляционной спектроскопии показано, что распределение частиц по размерам в водной среде является би- и тримодальным, диаметр агломератов частиц преимущественно 1300 и 5500 нм, также присутствуют агрегаты размером 130–250 нм. Эффективный диаметр частиц диоксида кремния уменьшается с увеличением времени ультразвуковой обработки.

Ключевые слова: синтез, фторирование, фторид аммония, техногенные металлургические отходы, высокодисперсные порошки, аморфный диоксид кремния, распределение частиц по размерам.

The possibility of obtaining highly dispersed powders of amorphous silicon dioxide from technogenic metallurgical wastes, which are dump slags of copper-smelting production and dust-like waste of the production of silicon and ferrosilicon (microsilica), is shown. A fairly simple and economical synthesis method is described using one reagent (ammonium fluoride (bifluoride)) at low temperatures (up to 400°C). The synthesized silica dioxide has a high degree of purity (~99.96%) and is amorphous, which are confirmed by spectrometry and *X*-ray phase analysis data. By laser correlation spectroscopy, it has been shown that the particle size distribution in an aqueous medium is bi- and trimodal; the particle diameter is predominantly 1300 and 5500 nm, and aggregate sizes of 130–250 nm are also present. The effective diameter of the silica particles decreases with increasing in ultrasonic treatment time.

Keywords: synthesis, fluorination, ammonium fluoride, industrial metallurgical waste, highly dispersed powders, amorphous silicon dioxide, particle size distribution.

I. Введение

Высокодисперсный аморфный диоксид кремния (SiO_2), благодаря развитой поверхности частиц, их химической нейтральности, низкой теплопроводности и диэлектрической проницаемости находит широкое применение в различных отраслях промышленности [1-6].

Добавка нанопорошков SiO_2 позволяет улучшать и придавать новые свойства различным материалам, в частности, повышает долговечность, изменяет вязкость и текучесть красок, лаков, клеев и герметиков [1-8], а в пищевой промышленности добавка нанопорошков SiO_2 в продукты питания предотвращает их комкование и спекание при термообработке [9-12]. Известно широкое применение нанопорошков SiO_2 в фармацевтической промышленности [12, 13], в производстве стекла, абразивов, керамики, а также в производстве бетона в качестве основного компонента [14, 15], повышающего его прочностные и другие эксплуатационные характеристики, и, наконец, в радиоэлектронике при производстве микросхем и волоконно-оптических кабелей [2, 8, 16]. Следует отметить, что одним из важных направлений применения аморфного SiO_2 является производство резинотехнических изделий и пластмасс [17-19]. Добавление диоксида кремния в качестве армирующего наполнителя в смеси для производства резины существенно повышает прочность изделий и по сравнению с техническим углеродом значительно уменьшает, например, такой параметр, как сопротивление качению шин, что, в свою очередь, приводит к снижению расхода топлива автомобиля [20, 21].

Аморфный диоксид кремния с чистотой >98% в виде высокодисперсных порошков в природе практически не встречается. Его можно получить только технологическим способом. В настоящее время для производства аморфного SiO_2 мировые производители используют: осаждение из природного минерального сырья; пирогенные методы синтеза, основанные на сжигании растительных источников SiO_2 и химических соединений – тетрахлорида кремния; автоклавную переработку твердых кремнийсодержащих продуктов и т.д. Следует отметить, что большинство известных методов получения порошков аморфного SiO_2 базируются на достаточно сложных процессах, требующих использования специфического исходного сырья и применения дорогостоящих реагентов и оборудования [1, 5, 6, 22].

Известно, что размерные, морфологические и структурные характеристики наночастиц диоксида кремния в значительной степени зависят от метода и условий их получения [1, 5, 22, 23]. В свою очередь, способ получения наноразмерного SiO_2 существенно влияет на свойства наполненных им полимерных композиционных материалов и покрытий [7, 10-20, 24]. При этом значительную роль играет распределение частиц SiO_2 по размерам [22, 23, 25]. В связи с этим исследования, направленные на разработку управляемого синтеза порошков SiO_2 с заданной дисперсностью и чистотой, приобретают особую актуальность.

В данной работе описан сравнительно простой и экономически эффективный метод получения порошков высокодисперсного аморфного диоксида кремния из техногенных отходов ряда металлургических производств Республики Узбекистан. Отметим, что использование в качестве исходного сырья техногенных отходов отвечает требованиям ресурсосбережения и экологии, так как использованный в настоящей работе микрокремнезём является крупнотоннажным видом отходов кремниевого и ферросилициевого производств, а объемы отвальных шлаков горно-металлургического производства составляют в нашей стране несколько десятков миллионов тонн.

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве исходных материалов были использованы отвальные шлаки медеплавильного производства АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и микрокремнезем, представляющий собой пылевидные отходы производства ферросилиция марки ФС65 АО Узметкомбинат.

Для синтеза высокодисперсных частиц аморфного диоксида кремния использовали фторирующий реагент – кристаллический фторид аммония (NH_4F) или бифторид аммония (NH_4HF_2). Фторирование осуществляли на установке специально разработанной конструкции с реактором из никелевого сплава. Для разделения и сбора летучих продуктов применяли конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Поглощение газообразного аммиака осуществляли в сосуде с водой, а регенерацию NH_4F (или NH_4HF_2) в испарителе.

Выбранный технологический процесс получения высокодисперсных частиц SiO_2 является многоступенчатым, но состоит из простых, поддающихся контролю операций. Сначала исходное сырье – отвальные шлаки медеплавильного производства или микрокремнезем, спекается с фторидом аммония при температурах 90–180°С до образования порошкообразного пека, затем полученные смеси фтораммонийных соединений Si обра-

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

батываются при температурах 320–400°C до сублимационного отделения гексафторсиликата аммония $(NH_4)_2SiF_6$ согласно реакции (1):

$$SiO_2+6NH_4F=\left(NH_4\right)_2SiF_6+4NH_3+2H_2O. \quad (1)$$

Для выделения порошков диоксида кремния проводится гидролизация $(NH_4)_2SiF_6$ под действием аммиачной воды (NH_4OH):

$$\left(NH_4\right)_2SiF_6+4NH_4OH=SiO_2+6NH_4F+2H_2O. \quad (2)$$

При выпаривании водного раствора NH_4F кристаллизуется в бифторид аммония согласно реакции:

$$2NH_4F=NH_4HF_2+NH_3, \quad (3)$$

который возвращается в начало технологического процесса, то есть раствор фторида аммония после отделения SiO_2 используется для регенерации бифторида аммония NH_4HF_2.

Для изучения морфологии и размеров частиц полученного диоксида кремния использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, LEO–912 AB (Zeiss, Германия), увеличение до 500000×, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм, область освещения: 1–75 мкм, область измерения энергии неупругого рассеяния: 0–2500 эВ) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, SEM EVO MA 10 (Zeiss, Германия), диапазон измерений линейных размеров 20–2000 нм.

Анализ химического состава исходного сырья и синтезированных порошков диоксида кремния проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS 7700 ("Agilent Technologies International Japan, Ltd", Япония) Центральной лаборатории Госкомгеологии РУз.

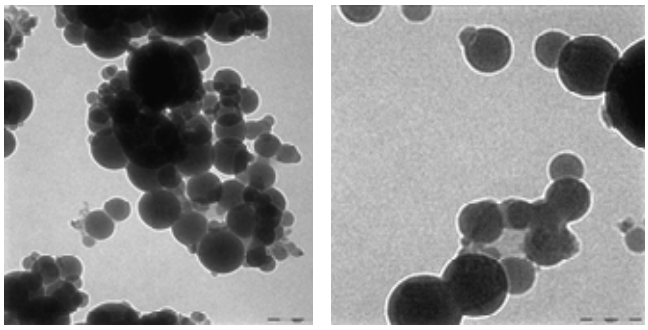
Ренгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (НПО "Буревестник", С-Петербург, Россия) в отфильтрованном CoKα-излучении при геометрии съемки Брэгг-Брентано. Дифрактограммы регистрировали при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10 до 70 град. с шагом 0.05 град. и экспозицией в точке 1 сек. В качестве подложки использовали стеклянную кювету.

Для исследований распределения частиц по размерам полученных образцов диоксида кремния в водных суспензиях использовали лазерный излучатель Zetasizer Nano ZS («Малверн Инструментс", Великобритания) с универсальной ячейкой ZEN1002 и длиной волны λ = 633 нм и углом рассеяния 13 и 176°. Точность определения размеров частиц и воспроизводимость составляют ±(1–2%). Суспензии образцов синтезированного диоксида кремния заданной концентрации (C=1 масс.%) готовили на деионизированной воде с применением ультразвукового диспергирования (гомогенизатор Sonopuls HD 2040, Bandelin, 20 кГц, 80 Вт). Для проведения измерений и обработки полученных результатов была использована компьютерная программа фирмы Малверн Инструментс, допуская, что частицы являются сферическими.

III. Описание и анализ результатов

III.1. Характеристики микрокремнезема

Микрокремнезем является крупнотоннажным отходом производства технического кремния и ферросилиция [15] и представляет собой конденсаты паров монооксида кремния. На рис. 1 показаны ПЭМ-изображения микрокремнезема, полученные при разных увеличениях, представляющего собой пылевые отходы производства ферросилиция ФС65. Из рисунка видно, что частицы микрокремнезема имеют сферическую форму. Средний диаметр частиц-глобул составляет 100-200 нм.



а) ***б***)

Рисунок 1. ПЭМ изображение микрокремнезема как исходного сырья с масштабом: *а*) 200 нм; *б*) 100 нм.

Таблица 1. Химический состав (%) микрокремнезема, ферросилиция ФС65, производства АО «Узметкомбинат».

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
94.86	1.87	1.83	0.51	0.24	0.26

В табл. 1 приведены результаты анализа химического состава микрокремнезема, откуда следует, что данный исходный материал состоит на

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

94 масс.% из диоксида кремния, а основными примесями являются Fe_2O_3 (1.87 масс.%) и Al_2O_3 (1.83 масс.%)

III.2. Характеристики отвальных шлаков АО Алмалыкский ГМК

В табл. 2 представлены результаты химического анализа исходных отвальных шлаков, с разбросом состава по нескольким пробам, и только тех элементов, которые больше всего содержатся в исходном материале. Как видно из табл. 2, кремнеземная часть отвального шлака составляет до 40% от всего объема, а ее отделение позволяет получить коллективный концентрат ценных компонентов. Переработка коллективного концентрата с целью получения железа, благородных и редких металлов может проводиться принятыми в металлургии способами и является отдельной темой исследования. В рамках данной работы основное внимание уделено получению высокодисперсных порошков аморфного SiO_2.

Таблица 2. Химический состав (%) отвальных шлаков АО «Алмалыкский ГМК»

SiO_2	$Fe_{общ.}$	Al_2O_3	CaO	Cu	MgO	Zn
29.8–40.0	30.7–41.4	4.2–6.0	1.8–2.6	0.06–0.9	0.5–1.3	0.9–1.2

Для обеспечения эффективного взаимодействия исходного сырья с фторирующим реагентом в технологическом процессе отвальный шлак с размером частиц в несколько миллиметров предварительно был измельчен до размеров частиц 75–400 мкм.

III.3. Синтез высокодисперсных частиц диоксида кремния

Морфологию поверхности порошков диоксида кремния, полученных по реакции 1 и 2, исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 показано СЭМ изображение синтезированных порошков SiO_2.

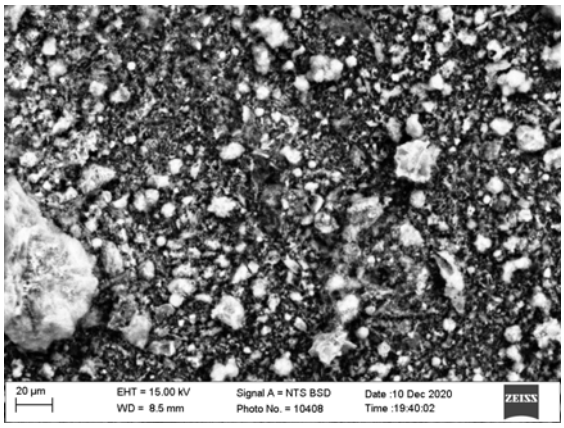


Рисунок 2. СЭМ изображение синтезированных порошков SiO_2, полученных из отвальных шлаков медного производства Алмалыкского ГМК.

Видно, что основная часть частиц диоксида кремния образует агломераты путем связывания нескольких отдельных частиц. Агломерация частиц может происходить как за счет ван-дерваальсовых притяжений, так и других относительно слабых взаимодействий [22, 23, 29]. При этом исходные частицы сохраняют свою форму и размер.

Корректное определение размеров отдельных частиц в данном случае невозможно из-за достаточно высокой степени их агломерации, которую убедительно иллюстрирует рис. 3.

На рис. 3 можно увидеть морфологию поверхности порошков в виде развитой пористо-волокнистой структуры и заметить изменение контраста рельефа поверхности за счёт неоднородности структуры агломерата.

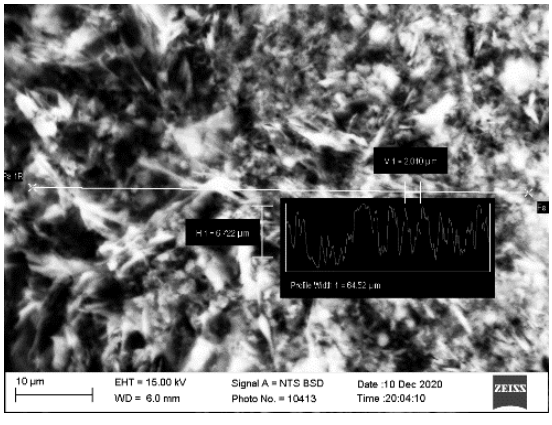


Рисунок 3. СЭМ изображение поверхности синтезированных порошков SiO_2, полученных из отвальных шлаков медного производства Алмалыкского ГМК, демонстрирующее пористо-волокнистую структуру агломерата частиц.

Фторирование исходного сырья фторидом аммония NH_4F (или бифторидом аммония

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

NH_4HF_2) сопровождалось выделением тепла, что свидетельствует о протекании экзотермической реакции. При проведении эксперимента реакция (1) начиналась практически при плавлении NH_4F и достигала максимальной скорости при температуре 170°C. Так как реакции кварца с NH_4F в зависимости от степени кристалличности SiO_2 протекают в различных температурных интервалах, мелкодисперсный аморфный микрокремнезем, как показали проведенные нами эксперименты, начинает фторироваться при 50°C.

Был проведен термодинамический расчет реакции фторирования SiO_2 (1). Исходные данные для энтальпии H, энтропии S и теплоемкости входящих в реакцию веществ при температуре 25°C (298 K) были взяты из [26] и приведены в табл. 3.

Изменение свободной энергии Гиббса при температуре T рассчитывалось по формуле (4):

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \qquad (4)$$

Таблица 3. Термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции (1) при температуре 298 K.

Вещество	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔS^0_{298} Дж/моль·K	ΔG_{298}	C^0_{298} Дж/моль·K
SiO_2	–906.000	43.500	–852.215	44.630
NH_4F	–463.900	72.010	–348.778	65.310
$(NH_4)_2SiF_6$	–2691.700	280.430	–2375.352	228.430
H_2O	–241.980	188.850	–228.758	33.599
NH_3	–45.804	192.338	–16.290	35.590
NH_4HF_2	–800.000	115.600	–647.748	106.760
NH_4OH	–361.513	165.561	–254.403	165.670

В табл. 4 приведены результаты расчетов ΔG_T при различных температурах для двух реакций.

Таблица 4. Значения свободной энергии Гиббса ΔG_T при различных температурах

T, K	298	400	500	600	700	800	900	1000
$SiO_2+6NH_4F = (NH_4)_2SiF_6+4NH_3+2H_2O$								
ΔG_T, кДж/моль	46.85	–50.26	–145.52	–240.80	–336.11	–431.44	–526.79	–622.16
$SiO_2+3NH_4F = (NH_4)_2SiF_6+NH_3+2H_2O$								
ΔG_T, кДж/моль	–52.59	–99.00	–143.63	–187.59	–230.98	–273.89	–316.38	–358.49

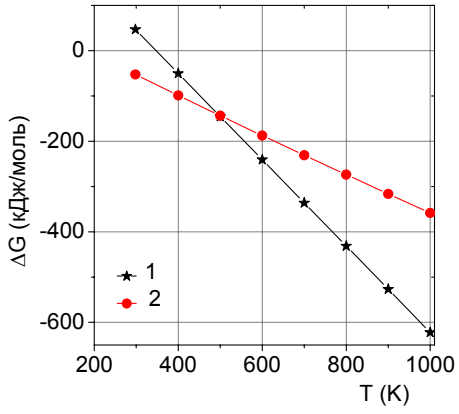


Рисунок 4. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций:
1) $SiO_2+6NH_4F = (NH_4)_2SiF_6+4NH_3+2H_2O$;
2) $SiO_2+3NH_4F = (NH_4)_2SiF_6+NH_3+2H_2O$.

Как видно из рис. 4, свободная энергия Гиббса с ростом температуры для первой реакции падает сильнее, чем для второй реакции. Для реакции (1) при $T \approx 347$ K изменение энергии Гиббса равно нулю, т.е. при этой температуре устанавливается равновесный состав газовой фазы процесса фторирования.

Гидролизация гексафторсиликата аммония по реакции (2) происходит при комнатной температуре и ΔG_{298}=–9.435 кДж, а с повышением температуры значение ΔG увеличивается.

Взаимодействие кремнезема с NH_4F и процесс сублимации по реакции (1) позволили получить гексафторсиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$, имеющий, как показал масс-спектрометрический

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

анализ, высокую чистоту. Содержание примесей Fe, Al, Zn, Mg, Cu и ряда других металлов, не превышает 10^{-2}–10^{-3} масс.%.

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 5), что $(NH_4)_2SiF_6$ представляет собой кристаллические микроразмерные агрегаты в виде пластин, трубок и волокон размером от нескольких десятков нанометров до десятков микрон.

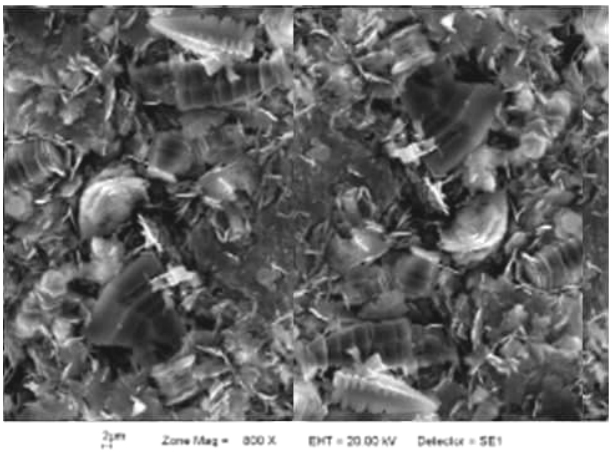


Рисунок 5. СЭМ изображение поверхности гексафторсиликата аммония.

Синтез частиц аморфного SiO_2 осуществляли по реакции (2), для этого $(NH_4)_2SiF_6$ обрабатывали аммиачной водой с концентрацией 10–25% при pH 8–9 и температуре 25°C. При таких условиях удается оптимально осаждать SiO_2, так как при использовании раствора с концентрацией менее 10 масс.% образуется густая масса SiO_2, которая трудно фильтруется, а при повышении концентрации более 25 масс.% уменьшается выход SiO_2, что отрицательно отражается на экономической эффективности примененной технологии. После фильтрации отделением из раствора $(NH_4)_2SiF_6$, получаем высокодисперсный порошок аморфного SiO_2 чистотой 99.96% по данным масс-спектрометрии.

Необходимо отметить, что эффективность процесса аммиачного гидролиза $(NH_4)_2SiF_6$ по реакции (2) зависит от ряда факторов. На конечный результат влияют и концентрация аммиака, и продолжительность процесса. Проведенные эксперименты показали, что наилучшие результаты по полному превращению $(NH_4)_2SiF_6$ в диоксид кремния при использовании в качестве исходного кремнеземсодержащего сырья техногенных отходов металлургии могут быть достигнуты при концентрации аммиака 20% с продолжительностью процесса не менее 0.5 ч. При этом обеспечиваются стабильность хода процесса и приемлемая фильтруемость частиц SiO_2. На качество конечного продукта влияют также промывка отфильтрованной суспензии дистиллированной водой с механическим перемешиванием и высушивание до постоянного веса.

Было изучено влияние значений концентрации растворов гексафторсиликата аммония на свойства синтезируемых частиц SiO_2 при использовании медеплавильных отвальных шлаков в качестве кремнеземсодержащего сырья. Для этого были приготовлены 3, 10, 20 и 30 масс.% концентрации $(NH_4)_2SiF_6$, из которых при указанных выше температурах происходил синтез частиц SiO_2. Показатели извлечения продукта при этих концентрациях приведены на рис. 6.

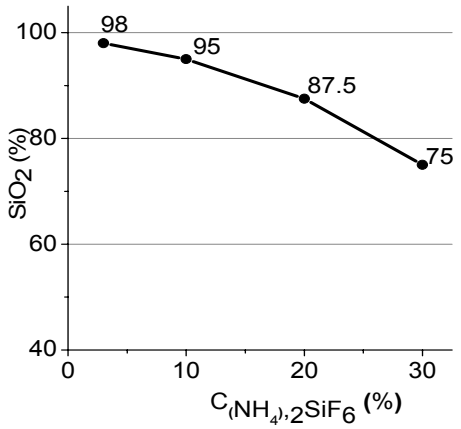


Рисунок 6. Извлечение диоксида кремния при различных концентрациях гексафторсиликата аммония в растворе.

Как видно из рис. 6, наибольшее извлечение SiO_2, равное 98%, достигается при концентрации 3 масс.%, которое уменьшается до 75 масс.% при концентрации 30 масс.% $(NH_4)_2SiF_6$. Таким образом, увеличение концентрации $(NH_4)_2SiF_6$ в растворе при гидролизе в 10 раз приводит к уменьшению выхода порошков SiO_2 на 25%.

На рис. 7 представлены дифрактограммы аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвальных шлаков медеплавильного производства (кривая *1*) и из микрокремнезема производства ферросилиция (кривая *2*). Общим для обеих дифрактограмм является наличие широкого гало в районе 2θ, 20 град., из-за присутствия в образце рентгеноаморфного материала (рис. 7).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

Съемка образца порошка диоксида кремния, полученного из микрокремнезема, дала несколько рефлексов, отвечающих кристаллической фазе неясной природы (рис. 7, кривая *2*) [27].

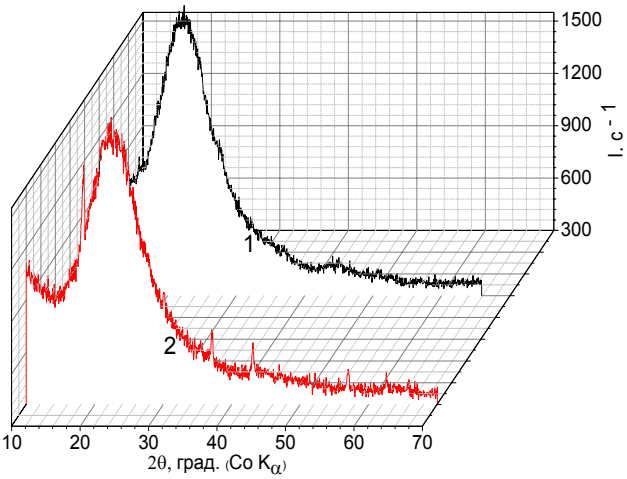


Рисунок 7. Дифрактограммы аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвальных шлаков медеплавильного производства (*1*) и микрокремнезема производства ферросилиция (*2*).

Распределение частиц по размерам синтезированных порошков диоксида кремния исследовали методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), который базируется на измерении спектральных характеристик индуцированного монохроматического когерентного излучения после его прохождения через жидкость с возможностью регистрации частиц с диаметром от 2.0 до 10000.0 нм, входящих в ее состав [28].

Диаметр частицы, полученный с помощью метода ЛКС, является средним гидродинамическим диаметром, то есть диметром частицы плюс толщина двойного слоя [23, 28].

Усредненное значение размера частиц можно оценить относительно интенсивности по формуле:

$$d_{pcs} = \sum_i N_i d_i^6 / \sum_i N_i d_i^5 , \qquad (4)$$

относительно числа частиц

$$d_N = \sum_i N_i d_i / \sum_i N_i , \qquad (5)$$

объема частиц (или массы)

$$d_V = \sum_i N_i d_i^4 / \sum_i N_i d_i^3 , \qquad (6)$$

Для полидисперсных систем эти параметры удовлетворяют неравенству $d_N \leq d_V \leq d_{pcs}$.

Метод ЛКС, после пересчета исходных данных с помощью соответствующих программ, позволяет всесторонне охарактеризовать структуру суспензий пирогенных оксидов. Наиболее полную информацию об их структуре можно получить из распределения частиц по размеру относительно их количества (*N*), объема (*V*) и интенсивности рассеянного света (*I*). В распределениях частиц обычно мы наблюдали несколько пиков, соответствующих первичным частицам (5–50 нм) и одному или более видам агрегатов (50–500 нм) и агломератов (>1 мкм) [22, 23, 28-29].

Кривые распределения частиц по размерам (рис. 8) приведены относительно интенсивности рассеяния света, объема частиц и числа частиц. Все эти распределения имеют характер не менее бимодального и состоят как из агрегатов (130-250 нм), так и агломератов (диаметром 1300 нм и 5400–5500 нм). Первичные частицы не наблюдаются.

Поскольку метод ультразвукового диспергирования широко применяется и имеет большую эффективность по сравнению с механическим перемешиванием, он был избран для решения задачи разрушения вторичных структур в суспензиях [30].

Увеличение времени ультразвуковой обработки водных суспензий образцов диоксида кремния от 1 до 25 мин при частоте 20 кГц на характер распределения частиц по размерам существенно не влияет (рис. 8). Это свидетельствует о формировании достаточно прочных агломератов микронных размеров, что, по всей видимости, обусловлено характером синтеза и последующей обработки материалов.

Эффективный диаметр (D_{ef}) представляет собой среднее значение диаметра частиц в дисперсии и позволяет упрощенно оценить изменение размеров частиц в процессе обработки.

Значения D_{ef} были определены по интенсивности рассеянного света

$$D_{ef} = \sum_i N_i d_i^6 / \sum_i N_i d_i^5 , \qquad (7)$$

где d_i и N_i – диаметр и число *i*-ой частицы.

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

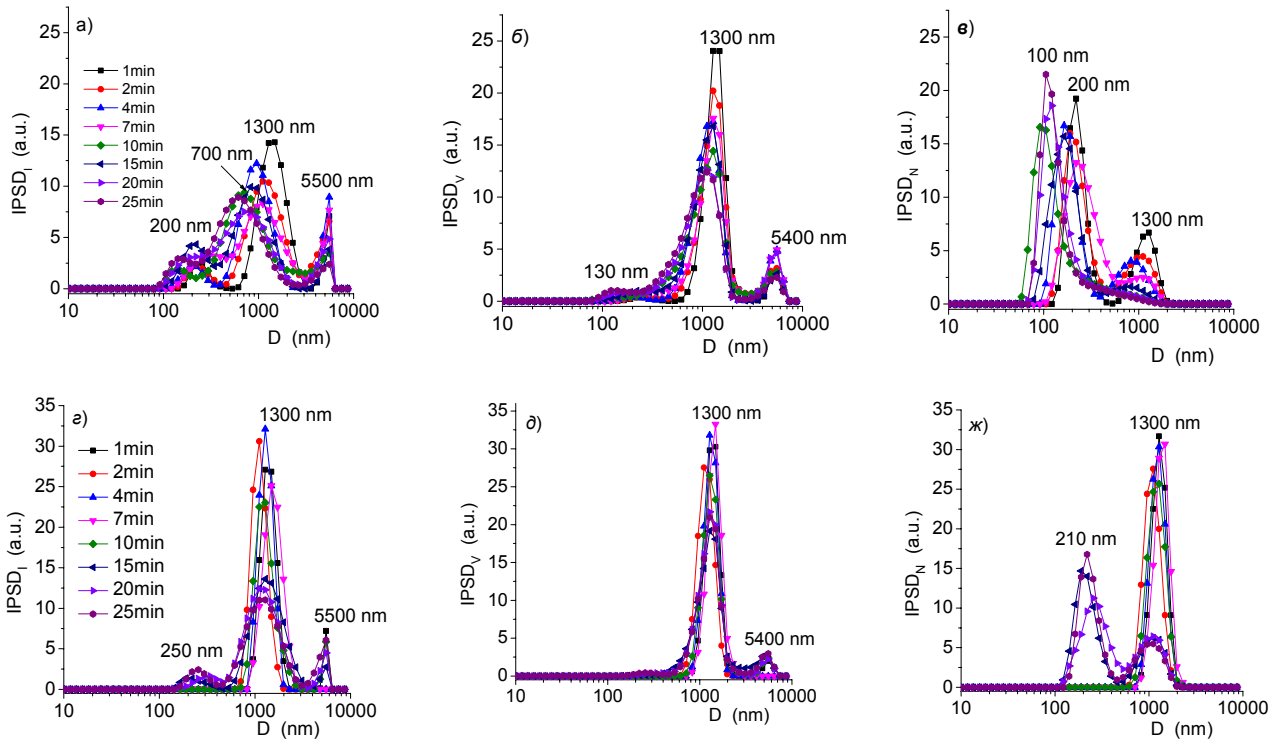


Рисунок 8. Распределение частиц по размерам относительно интенсивности рассеяния света (рис. 8, *а,г*), объема частиц (*б,д*) и числа частиц (*в,ж)* аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвальных шлаков медеплавильного производства (*а,б,в*) и из микрокремнезема производства ферросилиция (*г,д,ж*) при различном времени ультразвуковой обработки в водной среде (C_{SiO2} = 1 масс.%).

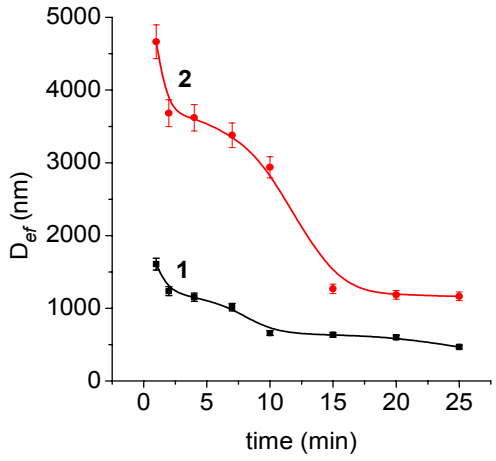


Рисунок 9. Эффективный диаметр частиц (определенный по интенсивности рассеянного света) как функция времени ультразвуковой обработки в водной среде (C_{SiO2} = 1 масс.%) для порошков диоксида кремния, полученных из отвальных шлаков медеплавильного производства (*1*) и микрокремнезема производства ферросилиция (*2*).

Как видно из рис. 9, эффективный диаметр частиц исследуемых образцов диоксида кремния с увеличением времени ультразвуковой обработки от 1 до 25 мин уменьшается. Причем для образца SiO_2, полученного из отвальных шлаков медеплавильного производства, значение D_{ef} (в пределах от 1600 нм до 460 нм) значительно меньше, чем для образца SiO_2, полученного из микрокремнезема производства ферросилиция.

Для последнего значение D_{ef} изменяется от 4665 нм до 1165 нм. Причем за первые 15 мин УЗ обработки происходит значительное уменьшение размеров агломератов (до 1267 нм), которое при дальнейшем увеличении времени УЗ обработки до 25 мин колеблется в пределах 1267–1165 нм (рис. 9, кривая *2*). Для образца SiO_2, полученного из отвальных шлаков медеплавильного производств значение D_{ef} существенно уменьшается за первые 10 мин УЗ обработки (от 1600 нм до 659 нм). При последующем увеличении времени УЗ обработки значение эффективного диаметра

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

находится в диапазоне 633–467 нм.

Этот эффект может быть связан с установлением равновесия между процессами разрушения агрегатов и их образования: дезагрегация ↔ агрегация [30]. Поэтому в данном случае по значению D_{ef} можно корректно оценивать не размер частиц в суспензии, а время установления равновесия между процессами разрушения и образования агрегатов (когда D_{ef} перестает уменьшаться).

IV. Заключение

Из техногенных металлургических отходов, представляющих собой отвальные шлаки медеплавильного производства, и микрокремнезема в виде пылевидных крупнотоннажных отходов производства технического кремния и ферросилиция синтезированы порошки диоксида кремния высокой чистоты по содержанию $SiO_2 \geq 99.96$.

Теоретические расчёты показали, что для первой реакции при $T \approx 347$ K энергия Гиббса равна нулю, т.е. при этой температуре устанавливается равновесный состав газовой фазы процесса фторирования.

Показано, что эффективность процесса гидролиза $(NH_4)_2SiF_6$ зависит от времени и концентрации аммиака. При этом максимальное извлечение SiO_2, равное 98%, составляет при концентрации гексафторсиликата аммония 3 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации $(NH_4)_2SiF_6$ до 30 масс.% приводит к уменьшению количества извлекаемого диоксида кремния до 75 масс.%. Таким образом, увеличение концентрации в растворе при гидролизе в 10 раз приводит к уменьшению выхода порошков SiO_2 на 25%.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено аморфное состояние полученных образцов.

Установлено, что распределение частиц по размерам аморфного SiO_2 в водной среде носит полимодальный характер и преимущественно представлен прочными агломератами с размерами 1300 и 5500 нм, Увеличение времени ультразвуковой обработки существенно на характер распределения не влияет. Эффективный диаметр агломератов частиц диоксида кремния значительно уменьшается при УЗ обработке в первые 10–15 мин. При последующем увеличении времени обработки размер агломератов колеблется вблизи характерного значения.

Метаданные

Synthesis of highly dispersed amorphous silicon dioxide powders from industrial metallurgical waste

B.M. Abdurakhmanov[1], M.Sh. Kurbanov[1], S.A. Tulaganov[1], M. Ernazarov[1], L.S. Andriyko[2], A.I. Marinin[3], A.Yu. Shevchenko[3]

[1]U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Chuiko Institute of Surface Chemistry, General Naumov str., 17, 03164 Kyiv, Ukraine
[3]National University of Food Technology, Volodymyrska str. 68, 01033 Kyiv, Ukraine

The possibility of obtaining highly dispersed powders of amorphous silicon dioxide from technogenic metallurgical wastes, which are dump slags of copper-smelting production and dust-like waste of the production of silicon and ferrosilicon (microsilica), is shown. A fairly simple and economical synthesis method is described using one reagent (ammonium fluoride (bifluoride)) at low temperatures (up to 400°C). The synthesized silica dioxide has a high degree of purity (~99.96%) and is amorphous, which are confirmed by spectrometry and *X*-ray phase analysis data. By laser correlation spectroscopy, it has been shown that the particle size distribution in an aqueous medium is bi- and trimodal; the particle diameter is predominantly 1300 and 5500 nm, and aggregate sizes of 130–250 nm are also present. The effective diameter of the silica particles decreases with increasing in ultrasonic treatment time.

Keywords: synthesis, fluorination, ammonium fluoride, industrial metallurgical waste, highly dispersed powders, amorphous silicon dioxide, particle size distribution

Литература (References)

[1] H.E. Bergna. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications (Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005).
[2] S. Das, J. Manam, and S.K. Sharma. Journal of Materials Science: Materials in Electronics **27**, No.12, 13217 (2016). DOI: 10.1007/s10854-016-5468-3
[3] L.T. Zuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. J. Colloid. Surf. A **173**, 1 (2000).
[4] Medicinskaja himija i klinicheskoe primenenie dioksida kremnija. Red. A.A. Chujko (Naukova dumka, Kiev, 2003).
[5] Himija poverhnosti kremnezema: v **2**. Red. A.A. Chujko (Naukova dumka, Kiev, 2001).
[6] The surface properties of silica, Ed. A.P. Legrand (John Wiley & Sons Ltd, 1998).
[7] P.V. Grishin. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta **17**, No.18, 239 (2014).
[8] N.C. Camacho, J.R.Vega Baudrit, Y.C. Urena. Organic & Medicinal Chem. I J. **5**, No.1, (2018). doi: 10.19080/OMCIJ.2018.05.555654
[9] N.V. Zajceva, M.A. Zemljanova, V.N. Zvezdin, A.A. Dovbysh, I.V. Gmoshinskij, S.A. Hotimchenko, I.V. Safenkova, T.I. Akaf'eva. Voprosy pitanija **83**, No.2, 42 (2014).

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

[10] R. Yusoff, L.T.H. Nguyen, P. Chiew, et al. J. Nanopart. Res. **20**, No.3, 76 (2018). https://doi.org/10.1007/s11051-018-4176-8
[11] R. Peters, E. Kramer, G. Agnes, Oomen et al, ACS Nano **6**, 3, 2441 (2012). https://doi.org/10.1021/nn204728k
[12] Kremnezemy v medicine i biologii. Red. A.A. Chujko (Kiev, Stavropol', 1993).
[13] A. Tadayon, R. Jamshidi, and A. Esmaeili, International Journal of Pharmaceutics **495**, No.1, 428 (2015). doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.09.008
[14] Y.E. Pivinskii, T.N. Epifanova, N.A. Peretorkina. Refract Ind. Ceram. **39**, 356 (1998). https://doi.org/10.1007/BF02770601).
[15] B.M. Abdurahmanov, H.B. Ashurov, M.Sh. Kurbanov. Himiko-metallurgicheskij peredel kremnezema v monosilanovoe syr'e dlja nanojelektroniki i solnechnoj energetiki. (Navruz, Tashkent, 2018).
[16] J. Feng, Y. Yan, D. Chen, W. Ni, J. Yang, Sh. Ma, W. Mo. Composites Part B: Engineering **42**, 7, 1821 (2011) https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.023.
[17] M. Conradi. Nanosilica-Reinforced Polymer Composites Materials and Technology **47**, 3, 285 (2013).
[18] M. Ksantos. Funktcional'nye napolniteli dlja plastmass. Red. prof., d-r him. nauk V.N. Kulezneva (Per. s angl., NOT, SPb, 2010).
[19] D.V. Sugonjako, L.A. Zenitova. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta **18**, №5, 94 (2015).
[20] V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrov, O.I. Oranska, M.V. Galaburd, E.V. Polshin, I.V. Urubkov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charmas. Applied Surface Science **264**. 707 (2013). http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.101.
[21] K. Rekker, T. Kramert, K. Hercog, B. Mergell', U.M. Jorku, R.V. Kruz. Patent RF, 2518600C2 (2014).
[22] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Leboda, E.Chibovski, J. Colloid Interface Sci. **91**, 1 (2001).
[23] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, P.P. Gorbik. Voda na mezhfaznoj granitce (Naukova dumka, Kiev, 2009).
[24] V.N. Kovalevskij, A.V. Kovalevskaja, A.E. Zhuk, S.V. Grigor'ev, A.V. Rul'kevich, I.V. Fomihina. Lit'e i Metallurgija **3**, No.61, 128 (2011).
[25] V.M. Gun'ko Composite materials: textural characteristics. Applied Surface Sci. **307**, 444 (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.055
[26] V.A. Rjabin, M.A. Ostroumov, T.F. Svit. Termodinamicheskie svojstva veshestv. Spravochnik (Himija, Leningrad, 1977).
[27] E.V. Shunina, V.V. Potapov, D.S. Gorev. Sovremennye naukoemkie tehnologii No.3-2, 274 (2019).
[28] A.D. Lebedev, Ju.N. Levchuk, A.V. Lomakin, V.A. Noskin. Lazernaja korreljacionnaja spektroskopija v biologii (Naukova Dumka, Kiev, 1987).
[29] V.M. Gun'ko, L.S. Andriyko, V.I. Zarko et al., Central European J. Chem. **12**, 480 (2014).
[30] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, L.S. Andrijko, E.V. Goncharuk, Ju.M. Nichiporuk, O.A. Mishhuk, Ju.G. Ptushinskij, P.P. Gorbik, R. Leboda, Dzh.P. Blic. Fiziko-himija nanomaterialov i supramolekulyarnyh struktur **1**, 157 (2006).

Металлургик чиқиндилардан юқори даражали аморф кремний диоксиди майда кукунларини синтез қилиш

Б.М. Абдурахманов[1], М.Ш. Курбанов[1], С.А. Тулаганов[1], М. Эрназаров[1], Л.С. Андрийко[2], А.И. Маринин[3], А.Ю. Шевченко[3]

[1]У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Украина Миллий Фанлар академияси А.А. Чуйко номидаги Сирт химияси институти, Генерал Наумов кўчаси 17, 03164, Киев, Украина
[3]Озиқ-овқат технологияси миллий университети, Владимирская кўчаси, 68, 01033, Киев, Украина

Мис ишлаб чиқариш тошқоллари ҳамда кремний ва ферросилиций ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чангсимон чиқиндилар (микрокремнезем)дан иборат металлургик техноген чиқиндилардан аморф кремний диоксидининг юқори даражали майда кукунларини олиш имконияти кўрсатилган. Битта реагент – аммоний фториди (бифто-рид)дан фойдаланиб унча юқори бўлмаган ҳароратда (400°C гача) оддий ва тежамкор синтез қилиш усули тавсифланган. Синтез қилинган кремний диоксиди юқори даражали тозаликка (≈99.96%) масс-спектрометрия ва рентгенофазали таҳлил натижаларига кўра аморф структурага эгадир. Лазер корреляцияли спектроскопия усули асосида заррачаларнинг ўлчамлари бўйича сувли мухитдаги тақсимоти би- ва уч модалли бўлиб, заррачалар агломератларининг диаметри асосан 1300–5500 нм ни ташкил қилади, шунингдек, ўлчамлари 130–250 нм бўлган агрегатлар ҳам мавжуд. Кремний диоксиди заррачаларининг самарали диаметри ультра тўлқинли қайта ишлаш вақти ошиши билан камаяди.

Калит сўзлар: синтез, фторлаш, аммоний фториди, металлургик техноген чиқиндилар, юқори даражали, майда кукунлар, аморф кремний диоксиди, ўлчамлар бўйича заррачалар тақсимоти.

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.