

# Кремний в мире человека

## Установлено множество направлений использования биогенного кремния

Петр Матковский, д.х.н.  
Рафинат Яруллин, д.х.н.

Сезон размножения диатомовых водорослей в крови человека приходится на осень

**К**ремний, также как и кислород, углерод, азот, водород, фосфор и кальций, относится к числу жизненно важных элементов. Элемент занимает второе после кислорода место по распространенности в земной коре, что составляет от 27,7 до 29,5 масс.%. Чаще всего он входит в состав аморфного и кристаллического диоксида кремния. Кремний играет ту же роль в минералах и горных породах, которые на 97% состоят из природных силикатов, что и углерод в органическом мире.

Кремний — пьезоэлемент, он может превращать один вид энергии в другой: механическую в электрическую, световую в тепловую и т. д. Именно кремний лежит в основе энергоинформационного обмена в космосе, на Земле и в живой природе. Эта функция кремния только начала проявляться.

### Кремний в организме человека и животных

Некоторое количество кремния входит в состав живых организмов. Есть он в количестве от 0,001 до 0,01 масс. % и в теле человека. Значительное количество кремния содержится в волосах, ногтях, коже, щитовидной железе, в надпочечниках и гипофизе. Кожа человека обязана кремнию в какой-то мере упругостью, волосы блеском, зубы твердостью, а кости — крепостью. Кремний участвует в процессе формирования соединительной ткани, которая выполняет опорную и защитную функции в организме. Особенно важен кремний для построения и функциониро-

вания кровеносных сосудов, где он входит в состав эластина.

В организме человека и животных кремний присутствует в трех основных формах. К первой форме относятся неорганические водорастворимые соединения Si, вторую группу составляют соединения кремния, растворимые в органических растворителях, к третьей группе относятся нерастворимые полимерные соединения кремния (поликремневые кислоты и аморфный кремнезем).

### Кремний в растениях

Не меньшую роль играет кремний в живом растительном мире. Главная его роль заключается в том, что он обеспечивает эластичность, устойчивость к полеганию и прочность к излому стеблей злаковых и других растений. В большем или меньшем количестве кремний содержится в листьях, ветвях, стволах, корнях и плодах всех видов растений.

Рекордсменами по содержанию кремния среди наземных растений являются древнейшие из них — споровые хвощи.

ферменты могли успешно функционировать, почва должна содержать соединения кремния. Отсутствие кремния в почве делает ее бесплодной. Такая почва не способна аккумулировать энергию Солнца и передавать ее растущим растениям. Особенно ярко это проявляется в случае с рисом. Недостаток в почве усваиваемого кремния замедляет рост растений, делает их чувствительными к грибковым и бактериальным заболеваниям, понижает урожай. При полном исключении кремния из питательной среды блокируется синтез белка, хлорофилла и липидов, рис не плодоносит, и растения часто отмирают. Даже такие кальциефильные растения, как томаты, при полном отсутствии кремния в питательной среде часто теряют способность к опылению.

### Кремний в водорослях, водоросли в нас

С самого начала в эволюции (включая этап зарождения) живой природы на Земле огромную все возрастающую роль играют цепи взаимопревращений живых

## Сезон размножения диатомовых водорослей в крови человека приходится на осень.

Среди наземных растений много кремния накапливают злаковые (рис, овес) и масличные (лен, конопля), а также топинамбур, медуница, осоки.

В хвоще найдены особые ферменты — силиказы, способствующие превращению неорганических соединений кремния в органические. Для того чтобы такие

и минеральных форм материи. Одну из таких цепей образует круговорот кремния, который, как и кругооборот углерода, он имеет огромные масштабы. Ключевую роль в нем играют диатомовые водоросли (Bacillariophyta), являющиеся широко распространенными представителями растительного мира. На их долю

приходится более 95% участвующего в био-минеральном круговороте кремния. Кремний могут накапливать и некоторые животные (например, кремнеугольные губки, радиолярии), но роль этого канала в глобальном круговороте кремния не велика.

Диатомовые водоросли являются главными концентраторами кремния в живой

**Количество панцирей диатомовых водорослей достигает 30 млн штук в одном куб. см диатомита.**

природе, йод концентрируют сине-зеленые водоросли, фосфор — скелеты позвоночных животных, углерод все виды растений и раковины многих моллюсков. Все это примеры проявления концентрационной функции представителей живой природы.

Диатомовые водоросли представляют собой особую группу одноклеточных организмов, сильно отличающуюся от остальных водорослей. Клетки всех видов диатомовых водорослей снаружи окружены ажурной, но чрезвычайно прочной двухстворчатой (в виде коробочки) дырчатой оболочкой-панцирем из кремнезема (диоксида кремния). Размеры и толщина стенок панциря у разных видов диатомовых водорослей не превышает 20 мкм. Общая биомасса живущих диатомовых водорослей огромна, видовой состав разнообразен. В настоящее время описано около 30 тыс. видов диатомовых водорослей. В водоемах они распространены повсеместно. Обнаружены диатомовые водоросли и в крови человека.

Масса кремнеземного панциря ( $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) диатомовых водорослей достигает 19%. При такой массе защитного кремнеземного панциря им не утонуть. При отмирании диатомовые водоросли тонут и на дне океанов, морей и озер образуют мощные отложения диоксида кремния в виде биогенных илов и диатомитов. В холодных морях и озерах преобладают биогенные илы. В продуктивности диатомовых фитоценозов определяющее значение имеет содержание водорастворимых форм кремния (преимущественно кремниевой кислоты), зависящее от происхождения (предистории) водных масс и сезона года.

Весной (в апреле) начинается интенсивное размножение диатомовых водорослей в водоемах. Обильное размножение диатомовой водоросли, живущей в крови человека, наоборот, происходит осенью, когда резко возрастает потребление человеком растительной пищи.

**Кремний в диатомитах**

Диатомит — это осадочная горная порода, состоящая преимущественно из раковин диатомовых водорослей; обычно рыхлая или слабо сцементированная, бело-

го, светло-серого или желтоватого цвета. Объемная масса диатомитов изменяется в пределах от 300 до 700 кг/м<sup>3</sup>. Количество панцирей диатомовых водорослей достигает 30 млн штук в одном куб. см диатомита.

Первые остатки диатомовых водорослей найдены в отложениях девона. Образование крупнейших по запасам

месторождений диатомитов обусловлено платформенными отложениями палеоцена, а также нижнего и среднего эоцена. Процессы образования месторождений диатомитов протекают и в настоящее время. Однако образовавшиеся недавно бурые диатомиты современных озер Кольского полуострова содержат до 40 масс. % органических остатков диатомей. Такие залежи могут представлять промышленный интерес в качестве источника сырья для получения не только аморфного диоксида кремния, но и продуктов переработки содержащейся в диатомитах органики.

Ажурные прозрачные раковинки одноклеточных диатомовых водорослей не случайно кажутся стеклянными — они построены из того же материала (диоксида кремния), что и стекло. Кремнезем

обнаружены во многих странах и почти во всех регионах России: Кисатибское (Грузия), Джрадзорское, Сисианское, Воротанское (Армения), Ломпок (США), Нилгата (Япония), Примо-Гранде (Алжир), Альбасете (Испания); Лапландское, Камышловское, Инзенское, Ирбитское, Атемарское, Шарловское, Сахалинское (Россия). Среди залежей аморфного диоксида кремния наиболее известно месторождение диатомита в Калифорнии в виде огромной белой горы, которая образовалась из отложений диатомовых водорослей. Именно США являются крупнейшим в мире производителем товарной продукции из диатомита.

**Использование диатомитов**

Совокупность свойств и характеристик диатомитов обеспечивает возможность широкого использования их в различных областях промышленности.

Диатомиты используются в качестве наполнителей композиционных материалов, фильтрующих порошков, адсорбентов, носителей катализаторов, тепло- и звукоизоляционных материалов и изделий, модификаторов при производстве сульфатостойкого, низкощелочного цемента для гидротехнических сооружений. Успешное использование диатомита в производстве

**Наиболее известное из отложений диатомовых водорослей в виде огромной белой горы — месторождение диатомита в Калифорнии.**

окаменелого скелета диатомовой водоросли по составу очень близок к опалу —  $\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ .

Диатомит бывает как морского, так и пресноводного происхождения. Крупнейшие по запасам месторождения диатомитов образованы морскими отложениями. Диатомиты озерного происхождения отличаются более высокой чистотой. Месторождения диатомитов

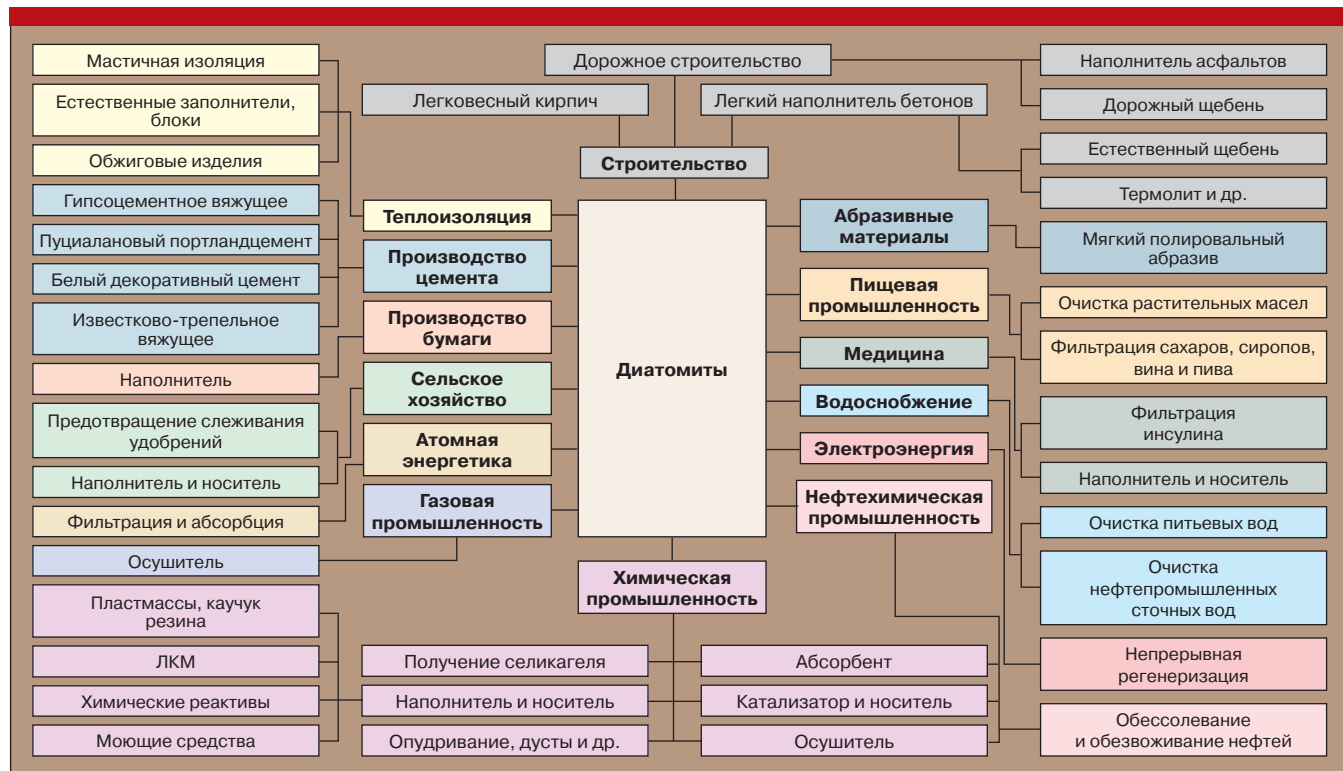
тепло-звуко-изоляционных материалов определяется высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью и небольшой плотностью диатомита.

Природные диатомиты обладают сравнительно низкой удельной поверхностью (20–30 м<sup>2</sup>/г) и поэтому небольшой адсорбционной способностью. Адсорбенты с достаточно высокой удельной поверхностью и, соответственно, высокой адсорбционной способностью на основе диатомитов могут быть получены путем обработки диатомитов растворами гидроксида кальция или алюминатами щелочных металлов. При введении в сорбент ~40% CaO в расчете на массу сорбента удается на порядок увеличить удельную поверхность диатомита. Нагревание такого полупродукта до 800–850 °C приводит к образованию ленточного силиката волластонита  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Удельная поверхность продуктов, получаемых в процессе обработки диатомитов алюминатами щелочных металлов, определяется атомным соотношением Si/Al и изменяется в пределах от 250 (Si/Al=0,20) до 790 (Si/Al=0,40) м<sup>2</sup>/г. При определенных условиях щелочно-солевой обработки на основе диатомитов могут быть получены синтетические цеолиты типа фожазита. ▶



Диатомит (кизельгур, инфузорная земля, горная мука) — осадочная горная порода, состоящая преимущественно из останков диатомовых водорослей

Рис. 1. Области применения кремнистых горных пород



Сами по себе диатомиты характеризуются устойчивостью к высоким температурам, что позволяет применять их для изоляции поверхностей с температурой до 900–1000 °С. Наряду с этим диатомиты обладают высокой кислотостойкостью. Объемная масса диатомитовых теплоизоляционных засыпок изменя-

ется в пределах от 200 до 600 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности их равен 0,08–0,10 ккал/м×час×градус. В качестве наполнителя диатомиты применяют в ячеистых бетонах, приготовленных на основе портландцемента, известии и кремнистых заполнителей, а также в составе термо- и гидро- изоляционных мастик. Порошки диатомитов являются прекрасными фильтрами в сахарной, пивоваренной, винодельческой и других отраслях промышленности.

### Кремний в сельхозотходах

Большинство из упомянутых растительных концентратов кремния еще не окультурены и поэтому пока не могут

использоваться для промышленного производства аморфного диоксида кремния и других кремнийсодержащих соединений. Наибольший интерес в этом отно-

шении представляют многотоннажные кремнийсодержащие отходы сельскохозяйственного производства: рисовая шелуха, костра льна и конопля. Среди этих отходов особо выделяется рисовая шелуха. В 2006 году мировое производство рисовой шелухи составляло 80–100 млн т в год. Рисовая шелуха на 80 % состоит из целлюлозы и лигнина и на 20 % из аморфного диоксида кремния. Благодаря присутствию диатомита рисовая шелуха в исходном состоянии

плохо горит, имеет более низкую теплопроводную способность по сравнению с шелухой овса, гречихи и древесины; практически не гниет, обладает высокой абразивностью при механической переработке. Дробление рисовой шелухи до частиц со средне-эквивалентным размером около 1 мкм по методу компании «Активатор» позволило преодолеть эти проблемы. Аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи по всем показателям (удельная поверхность 270–370 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 50 мкм, средний объем пор 0,35 см<sup>3</sup>/г) превосходит все выпускающиеся в России и за рубежом порошки аморфного диоксида кремния. К сожалению, доля России в мировом производстве риса чрезвычайно мала — она составляет около 0,3 масс. % от

### Дорогая шелуха

Ученые Института химии Дальневосточного отделения РАН запатентовали несколько способов получения диоксида кремния из рисовой шелухи.

В частности, рисовую шелуху промывают водой или раствором минеральной

### Использование диатомита в производстве тепло- звуко-изоляционных материалов определяется высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью и чрезвычайной легкостью материала.

Сами по себе диатомиты характеризуются устойчивостью к высоким температурам, что позволяет применять их для изоляции поверхностей с температурой до 900–1000 °С. Наряду с этим диатомиты обладают высокой кислотостойкостью. Объемная масса диатомитовых теплоизоляционных засыпок изменя-

ется в пределах от 200 до 600 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности их равен 0,08–0,10 ккал/м×час×градус. В качестве наполнителя диатомиты применяют в ячеистых бетонах, приготовленных на основе портландцемента, известии и кремнистых заполнителей, а также в составе термо- и гидро- изоляционных мастик. Порошки диатомитов являются прекрасными фильтрами в сахарной, пивоваренной, винодельческой и других отраслях промышленности. Диатомиты начали использоваться в качестве исходного сырья для производства жидкого стекла, органо-кремниевых удобрений, как наполнитель порошкообразных инсектицидных препаратов, как опудривающая добавка против слеживания удобрений и каучуков, как исходное сырье для производства мягких полировочных и косметических паст; в качестве наполнителей в лакок-

кислоты, затем обугливают на воздухе при температурах 120–500 °С (время реакции 3–4 сек), после чего полученный полу-продукт измельчают и подвергают окислительному обжигу в условиях кипящего слоя при температурах 500–800 °С (время реакции 10–15 минут). В результате такой переработки рисовой шелухи образуется аморфный диоксид кремния с удельной поверхностью до 370 м<sup>2</sup>/г и содержанием основного вещества до 99,99 масс. %.

Рисовая шелуха, содержащая до 20 масс. % диоксида кремния, является наиболее значительным отходом растениеводства. Сейчас стало ясно, что основным способом ее утилизации должно стать сжигание с целью получения уникального по свойствам аморфного диоксида кремния с одновременным производством электрической и тепловой энергии. Из одной тонны рисовой шелухи можно получить от 120 до 200 кг кремнезема, а из одной тонны рисовой соломы получается от 70 до 120 кг SiO<sub>2</sub>. При комплексной переработке рисовой шелухи и рисовой соломы можно получать целлюлозу (до 320 кг с тонны сырья), ксилит (до 80 кг с тонны сырья), фурфурол (до 50 кг с тонны сырья), рисовое масло, по свойствам приближающееся к арахисовому маслу, — из рисовых отрубей (до 180 кг с тонны сырья), фитин — из мучки (до 40 кг с тонны сырья), уксусную и щавелевую кислоты, этиловый спирт и некоторые другие органические вещества.

Области применения кремнезема, получаемого из рисовой шелухи и рисовой соломы, весьма разнообразны. Он может использоваться как в традиционных областях применения кремнезема, так и в новых направлениях. В частности, SiO<sub>2</sub> может применяться в фармацевтике (функционально активный наполнитель для лекарств), парфюмерии (наполнитель для зубных паст, кремов), как исходное сырье для производства медицинских препаратов, силицидов, карбида кремния, нитрида кремния, кремнийорганических соединений различного назначения, кремния высокой чистоты для солнечных батарей и радиоэлектроники, водо-

растворимых силикатов (жидкого стекла) и многих строительных материалов.

Китайские ученые и независимо от них ученые из КНДР предложили использовать рисовую шелуху в качестве топлива для производства электроэнергии и получения тепла для бытовых нужд. В КНДР вторичное тепло от печи электростанции используется для обогрева строений, а зола шелухи используется на полях в качестве удобрения. Частные предприятия России и КНР в настоящее время в провинции Хэйлуцзян в городе Хулинь создают энергостанцию, работающую на рисовой шелухе.

Российские ученые разработали рецептуры и технологии приготовления топливных брикетов из рисовой шелухи и древесных опилок и древесно-полимерных композитов для производства плит. В одном из вариантов технологии получения

### Основным способом утилизации рисовой шелухи становится сжигание с получением электрической и тепловой энергии, а также выходом диоксида кремния повышенной чистоты.

литевых (экструзионных) экологически чистых полимерных композитов рисовая шелуха наряду с гречневой лузгой, лузгой клещевины, лузгой подсолнечника, соломой и опилками используется как наполнитель полиолефиновых термопластов.

Рисовую шелуху предложено использовать в качестве носителя порохов в составе ряда взрывных зарядов.

В Японии рисовая шелуха используется как наполнитель для фруктовой тары и подушек.

Рисовая шелуха, содержащая в своем составе наряду с органической частью до 20 масс. % диоксида кремния, является превосходным исходным сырьем для производства карбида кремния и полупроводникового кремния, фарфора хозяйственно-бытового назначения, зауглероженого диоксида кремния для шинной промышленности.

Рисовая шелуха наряду с лузгой подсолнечника, проса, гречихи использует-

ся для получения лигнина и активных кремнийсодержащих углей. Активные угли, получаемые из лигнина рисовой шелухи и других упомянутых однолетних растительных материалов, содержащие в случае рисовой шелухи до 32 масс. % диоксида кремния, предложено использовать для сорбции золота из продуктивных растворов, в процессах обогащения руд, для очистки воды от нефтепродуктов, а также как усиливающий наполнитель эластомеров.

Японские ученые, исходя из того, что рисовая шелуха содержит около 80 масс. % целлюлозы, разработали технологию получения из рисовой шелухи чистого этанола пищевого, топливного и сырьевого назначения.

Рисовую шелуху в качестве одного из компонентов предложено использовать как катализатор процессов крекинга от-

ходов органической природы (отработанных шин, бутылок из полиэтилентерефталата и т. п.).

Рисовую шелуху, костру льна и конопля, получаемый из них аморфный силикагель, а также диатомиты предлагалось использовать в качестве носителей комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов процессов полимеризации и сополимеризации этилена, других олефинов, диенов и ацетилена. Диатомиты, промотированные солями меди, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, кобальта, никеля или палладия, применяют в качестве катализаторов в процессах окисления, метатезиса и гидрирования. Очевидно, что в дальнейшем сфера использования диатомитов как адсорбентов и катализаторов будет быстро расширяться.

Зола рисовой шелухи, состоящая в основном из частиц пористого кремнезема аморфной модификации размером менее 45 мкм с удельной поверхностью более 60 м<sup>2</sup>/г наряду с синтетическим микрокремнеземом аморфной модификации, состоящим из частиц диаметром менее 0,5 мкм и удельной поверхностью более 20 м<sup>2</sup>/г используется также как модификатор при получении сверхпрочных (до 1000 МПа) водостойких, коррозионно-устойчивых, долговечных, конкурентоспособных бетонов нового поколения.

Новосибирские ученые разработали рецептуры и технологию производства кирпичей из рисовой шелухи.

Физиологически активные кремнийсодержащие соединения, извлекаемые из растений, начали широко применять в качестве лечебных и косметических препаратов. ■



Рисовая шелуха на мельницах во Вьетнаме