

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Веляев Ю.О.<sup>1</sup>, Майоров Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (ИХТРЭМС КНЦ РАН),

Академгородок, 26а, г. Апатиты, 184209, РФ

Поступила в редакцию: 10.07.2020

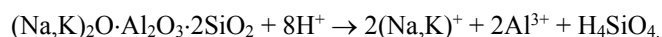
**Аннотация.** В работе показана возможность получения на основе кислотного разложения нефелинового концентрата высокоэффективных кремниевых сорбентов с заданными структурно-поверхностными свойствами – удельными поверхностью и объемом, диаметром частиц и др. Приведены физико-химические свойства образцов диоксида кремния, полученных разложением нефелинового концентрата азотной и серной кислотами, причём при вскрытии нефелина раствором серной кислоты предложено использовать системы  $H_2SO_4-H_2O$  и  $H_2SO_4-C_2H_5OH$ . Приведены данные по сорбции-десорбции и распределению объема пор по их диаметру полученных образцов  $SiO_2$ , на основании которых сделаны выводы о типе и форме пор, преобладающих в образцах. Показано, что из нефелина могут быть получены как мезо-, так и микро- и макропористые кремнезёмы с развитой удельной поверхностью ( $285\div 600\text{ м}^2/\text{г}$ ). Сделан вывод о том, что на основе нефелинового концентрата могут быть получены кремниевые сорбенты с контролируемыми структурно-поверхностными свойствами.

**Ключевые слова:** аморфный диоксид кремния, нефелин, сорбция, удельная поверхность, пористая структура.

На сегодняшний день кремниевые сорбенты, представляющие собой аморфный диоксид кремния, находят широкое применение в фармацевтической промышленности. Они могут применяться как в чистом виде в качестве энтеросорбентов, так и входить в состав лекарственных препаратов, а также использоваться во вспомогательных целях при терапиях различных заболеваний [1-9]. Высокая сорбционная эффективность данного вещества обусловлена в основном его развитой удельной поверхностью. Одновременно важную роль в сорбционных процессах играют и другие характеристики, такие как форма и размер пор [10,11]. Кроме того, важным критерием для использования аморфного диоксида кремния в медицинских целях является его химическая чистота. Именно этим фактором обуславливается использование в современной фармацевтической промышленности кремнезёмов, полученных из реактивного сырья, в основном из кремнийорганических соединений [12-14]. Это обуславливает высокую себестоимость получаемого таким путём аморфного диоксида кремния.

В то же время, существуют способы получения высокочистых аморфных кремнезёмов из природного минерального сырья. Причём такие кремнезёмы по химической чистоте могут быть сопоставимы с применяемым на сегодняшний день в фармацевтической промышленности диоксидом кремния. Сырьём, которое может быть источником для получения таких кремнезёмов, является нефелиновый концентрат, который в больших количествах попутно производится при обогащении апатито-нефелиновых руд Кольского полуострова [15,16]. В настоящее время полномасштабной реализации его нет и большая его часть является отходом производства апатитового концентрата, которая направляется в отвал, что негативно сказывается на экологической обстановке в районе производства из-за активного пылевыветривания в сухое время года. Ввиду этого реализация технологий его переработки позволит не только получить ценные товарные продукты и, тем самым, повысить экономические показатели переработки апатитово-нефелиновых руд в целом, но и существенно снизить экологическую проблему региона по ликвидации данных отвалов.

Нефелиновый концентрат, как минеральное сырьё для получения аморфного диоксида кремния обладает рядом уникальных характеристик, которые подчёркивают уникальность данного источника кремнезёма [17,18]. Он обладает относительно постоянным составом и разлагается практически всеми минеральными и даже некоторыми органическими кислотами при комнатных условиях без дополнительного повышения давления и жёстких температурных условий. При его разложении в раствор переходят соли алюминия, натрия, калия и железа, которые отделяются в виде квасцов, а растворённый кремнезём остаётся в растворе, что проиллюстрировано реакцией:



Конечно, решающими являются значения удельной поверхности и пористая структура получаемых кремнезёмов. Ведь именно эти факторы являются основополагающими для наличия сорбционных свойств, необходимых для их фармацевтической функциональной необходимости. Причём необходимо отметить, что

технологические особенности получения кремнезёма, такие как используемая для разложения минеральная кислота, её концентрация, способ смешения реагентов, продолжительность кислотной обработки, выбор разбавителя кислоты, влияют на конечные структурно-поверхностные свойства  $\text{SiO}_2$ , что говорит о возможности синтеза высокочистых аморфных кремнезёмов с заданными структурно-поверхностными свойствами из нефелинового концентрата.

Для подтверждения высказанного предположения нами было получено три образца кремнезёма из стандартного нефелинового концентрата производства ОАО «Апатит» (г. Кировск), содержащий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 43,3%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28,48%;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14,25%;  $\text{K}_2\text{O}$  – 7,24%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,74%; примеси (CaO и др.) – остальное.

Образец SNH был получен с использованием в качестве разбавителя  $\text{HNO}_3$  дистиллированной воды. Разложение нефелинового концентрата (НК) осуществляли в стеклянном реакторе в течение 15 минут при температуре смешения получаемого раствора азотной кислоты с водой и интенсивном перемешивании. По завершении процесса нерастворимая минеральная часть реакционной пульпы отделялась от жидкой фазы фильтрацией на лабораторном нутч-филт্রে. Из полученного кремнеземсодержащего раствора методом кислотной дегидратации выделялся осадок  $\text{SiO}_2$  [17], который так же отделялся от раствора фильтрацией, промывался на фильтре и сушился при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Образец SSH синтезирован аналогичным способом, но в качестве минеральной кислоты для разложения НК использовалась серная кислота концентрации 25%. Обработку нефелина кислотой осуществляли в течение 5 минут, полученную пульпу дорабатывали дистиллированной водой до расчетной концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% и продолжали перемешивание в течении ещё 10 минут. По завершении процесса разложения нерастворимая минеральная часть реакционной пульпы также отделялась от жидкой фазы фильтрацией, а из полученного кремнеземсодержащего раствора таким же способом, как и при получении образца SNH выделялся осадок  $\text{SiO}_2$ . В качестве дегидрирующего агента выступала  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 85%. Выделенный  $\text{SiO}_2$  отделялся от раствора и промывался на фильтре до отсутствия в промывных водах  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона (по  $\text{Ba}^{2+}$ ), после чего сушился при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

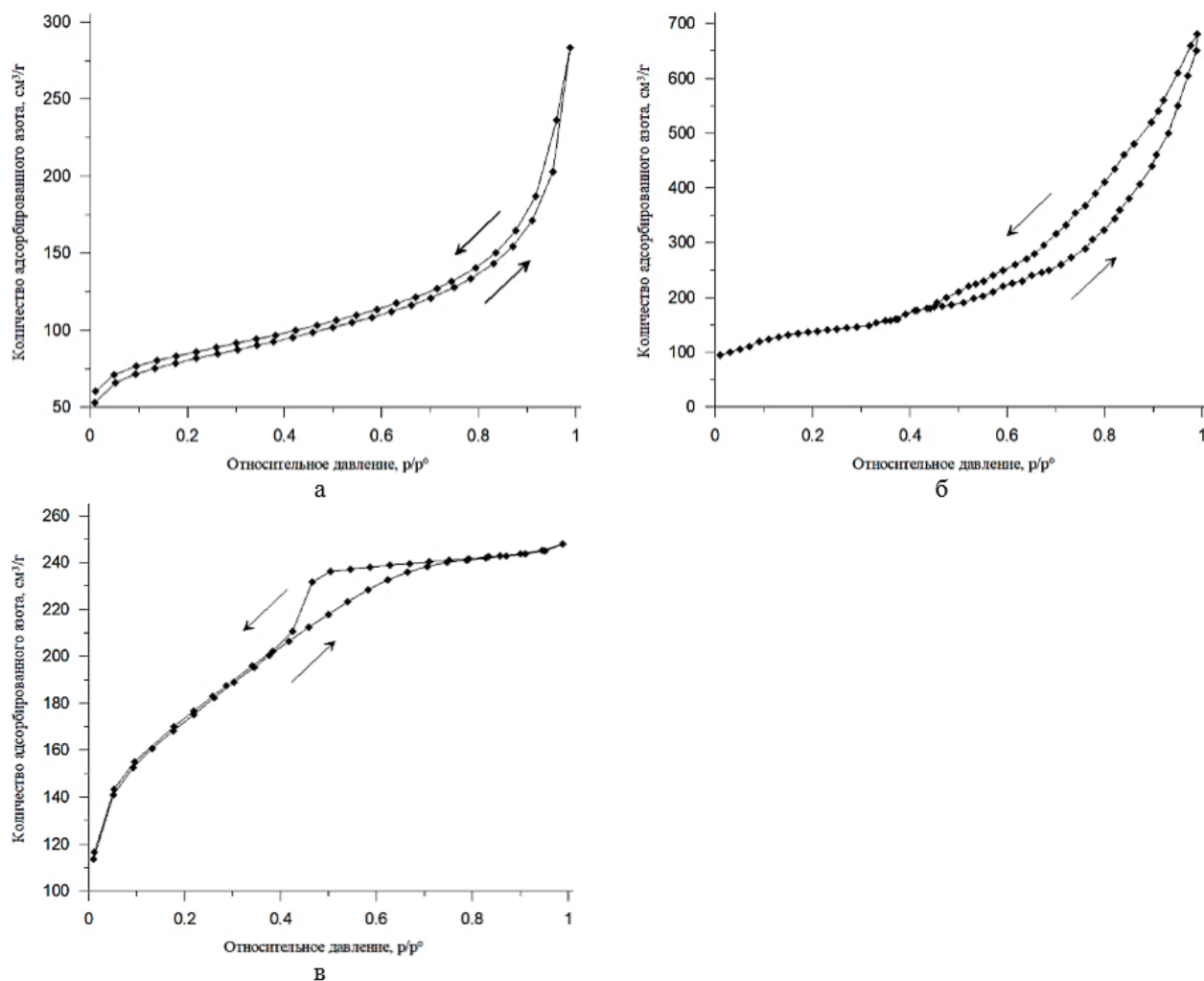
Образец SSE был получен при использовании в качестве разбавителя концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  этилового спирта. Рабочая концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляла 15%. Разложение нефелинового концентрата осуществлялось в течение 15 минут при температуре смешения получаемого раствора. Кремнеземсодержащий раствор, отделенный от нерастворимого остатка, выдерживали в течение 48 часов. Содержащиеся в нём соли натрия, калия и алюминия кристаллизовались в виде квасцов ( $(\text{Na,K})_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), которые отделяли фильтрацией. Маточный раствор подвергали желатинизации при комнатной температуре с образованием геля  $\text{SiO}_2$ , который отмывали от сульфат-иона. Промытый гель  $\text{SiO}_2$  сушили при температуре  $105^\circ\text{C}$  с получением порошка аморфного кремнезёма.

Структурно-поверхностные характеристики образцов, представленные в таблице, определялись на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Средний диаметр частиц ( $d$ ) рассчитывали по уравнению:  $d = 6/(S_{\text{уд.внеш.}} \cdot \rho)$ , где  $S_{\text{уд.внеш.}}$  – удельная внешняя поверхность образца,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ;  $\rho$  – физическая плотность  $\text{SiO}_2$  ( $2200 \text{ кг}/\text{м}^3$ ).

Из приведённых в таблице данных видно, что полученные на основе нефелина кремнезёмы обладают развитой удельной поверхностью, которая даже для приведённых образцов варьируется в интервалах от 285 до  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Также может изменяться и удельная поверхность микропор, ровно, как и их удельный объём, ширина и диаметр. Средний размер частиц при этом обратно пропорционален их удельной поверхности. На рисунке 1 приведены изотерма сорбции-десорбции азота полученных образцов  $\text{SiO}_2$ . На рисунке 2 – распределение объема пор образцов по их диаметру.

**Таблица 1.** Структурно-поверхностные свойства образцов диоксида кремния

Показатель	Образец	SNH	SSH	SSE
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$		285,50	393,52	601,70
2. Удельная поверхность микропор, $\text{м}^2/\text{г}$		106,18	7,53	202,93
3. Удельный объём пор ( $1.7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВЖН (адсорбция), $\text{см}^3/\text{г}$		0,40	0,76	0,38
4. Ширина пор по методу БЭТ, нм		4,39	7,62	2,52
5. Диаметр пор по методу ВЖН (десорбция), нм		8,28	7,47	2,88
6. Средний диаметр частиц, нм		9,67	6,76	4,57



**Рисунок 1** – Изотермы сорбции-десорбции азота образцами: 1 – SNH; 2 – SSH; 3 – SSE. (→ – сорбция; ← – десорбция)

Изотерму сорбции-десорбции азота образца SNH можно отнести ко II типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ) [19], что говорит о преобладании макропористой структуры в полученном образце  $\text{SiO}_2$ . Об этом же говорят и данные рисунка 2а на котором видно преобладание макропористой структуры для образца. Форма петли гистерезиса говорит наличии клиновидных пор в соответствии с типом D по классификации Де Бура. Что касается образца SSH, его изотерму сорбции-десорбции азота можно отнести к II и IV типу по классификации БДДТ, что говорит о смешанной макро-мезопористой структуре полученного аморфного диоксида кремния. Исходя из данных рисунка 2б можно сделать вывод о преобладании мезопористой структуры в данном образце, а также наличии выраженной макропористой структуры. Судя по форме петли гистерезиса можно сделать вывод о её соответствии типу D по классификации Де Бура, что говорит о наличии клиновидных пор, имеющих сужение на одном или обоих концах. Изотерму сорбции-десорбции азота образца SSE, можно отнести к I и IV типу по классификации БДДТ. Это свидетельствует о смешанной микро-мезопористой структуре полученного образца  $\text{SiO}_2$ . Однако, исходя из данных рисунка 2в и таблицы, следует отметить преобладание в образце мезопор, в то время как объем микропор составляет  $\sim 1/3$  от общего объема пор. Анализ формы петли гистерезиса позволяет сделать вывод о её соответствии типу А по классификации Де Бура, что он соотносит с наличием пор цилиндрической формы.

Таким образом, в представленном исследовании показана возможность получения из нефелинового концентрата диоксидов кремния с различными структурно-поверхностными характеристиками, которые можно варьировать, изменяя параметры процесса разложения нефелина и выделения высокочистого аморфного кремнезёма, пригодного для использования в качестве сорбентов в фармацевтике, водоочистке, промышленных производствах и машиностроении.

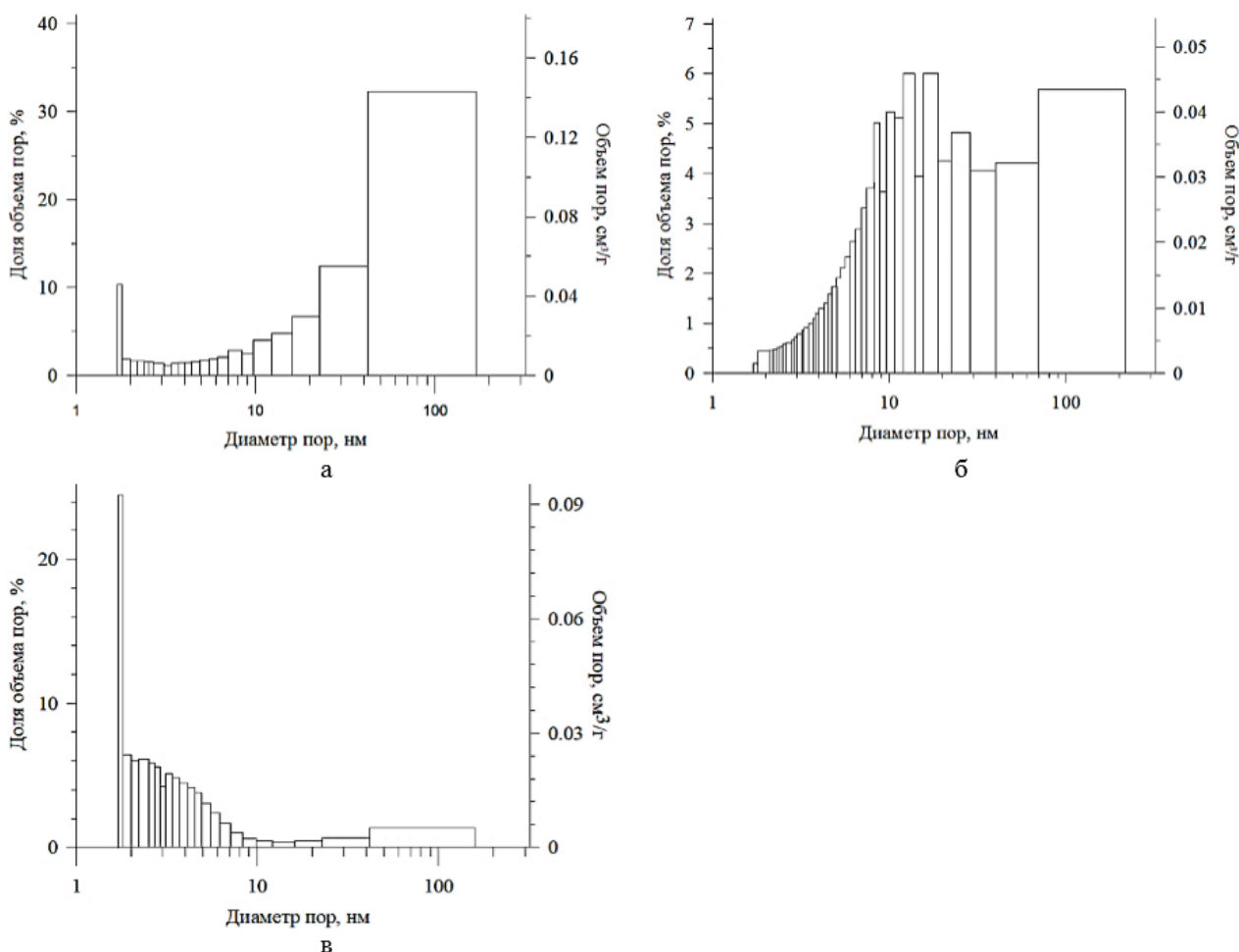


Рисунок 2 – Распределение объема пор по их диаметру для образца: 1 – SNH; 2 – SSH; 3 – SSE

#### Список литературы / References:

1. Phuong H.T., Huong T.T., Vinh L.T., Khuyen H.T., Thao D.T., Huong N.T., Lien P.T., Minh L.Q. Synthesis and characterization of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @silica-N=folic acid nanocomplex for bioimaging detecting MCF-7 breast cancer cells. *Journal of Rare Earths*, 2019, vol. 37, pp. 1183-1187. DOI: 10.1016/j.jre.2019.01.005.
2. Nethi S.K., Das S., Patra C.R., Mukherjee S. Recent advances in inorganic nanomaterials for wound-healing applications. *Biomaterials Science*, 2019, vol. 7, no. 7, pp. 2652-2674. DOI: 10.1039/c9bm00423h.
3. Asgari V., Landarani-Isfahani A., Salehi H., Amirpour N., Hashemibeni B., Rezaei S., Bahramian H. The Story of Nanoparticles in Differentiation of Stem Cells. *Neural Cells Neurochemical Research*, 2019, vol. 44, no. 12, pp. 2695-2707. DOI: 10.1007/s11064-019-02900-7.
4. Sanganalmatha P.U., Nagarajuc P.M., Sreeramulua K. Determination of quinalphos in human whole blood samples by high-performance thin-layer chromatography for forensic applications. *Journal of Chromatography A*, 2019, vol. 1594, pp. 181-189. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.02.003.
5. Dulski M., Dudek K., Chalon D., Kubacki J., Sulowicz S., Piotrowska-Seget Z., Mrozek-Wilczkiewicz A., Gawecki R., Nowak A. Toward the Development of an Innovative Implant: NiTi Alloy Functionalized by Multifunctional  $\beta$ -TCP+Ag/SiO<sub>2</sub>. *Coatings ACS Applied Bio Materials*, 2019, vol. 2, no. 3, pp. 987-998. DOI: 10.1021/acsabm.8b00510.
6. Al-Terehi M.N., Alkaim A.F. Role of nanoparticles applications as a model in DNA technologies; a review Indian. *Journal of Forensic Medicine and Toxicology*, 2019, vol. 13, no. 4, pp. 855-860. DOI: 10.5958/0973-9130.2019.00402.X.
7. Arriagada F., Nonell S., Morales J. Silica-based nanosystems for therapeutic applications in the skin. *Nanomedicine*, 2019, vol. 14, no. 16, pp. 2243-2267. DOI: 10.2217/nmm-2019-0052.
8. Sun G., Zeng S., Liu X., Shi H., Zhang R., Wang B., Zhou C., Yu T. Synthesis and Characterization of a Silica-Based Drug Delivery System. *Spinal Cord Injury Therapy Nano-Micro Letters*, 2019, vol. 11, no. 1, p. 23. DOI: 10.1007/s40820-019-0252-6.
9. Reshetnikov V.I. Evaluation of the adsorption capacity of enterosorbents and related medicinal preparations. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 246-251. DOI: 10.1023/A:1025334707409.
10. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashchenko I.I., Comparative study of the adsorption activity of medicinal sorbents. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008, vol. 42, no. 7, pp. 405-408. DOI: 10.1007/s11094-008-0138-2.

11. Чукин Г.Д. *Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма*. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008, 172 с. [Chukin G.D. *Surface chemistry and structure of dispersed silica*. М.: Tipografiya Paladin, ООО «Printa», 2008, 172 p. (In Russ.)]
12. Kim H.M., Noh Y.J., Yu J., Kim S.Y., Youn J.R., Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution. *Composites: Part A*, 2015, vol. 75, pp. 39-45. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.04.014.
13. Luo Y., Li Z., Zhang W., Rapid synthesis and characterization of ambient pressure dried monolithic silica aerogels in ethanol/water co-solvent system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, vol. 503-504, pp. 214-223. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.049.
14. Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A., Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, pp. 761-769. DOI: 10.1016/j.enbuild.2010.12.012.
15. Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А., Майоров Д.В. *Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. ч. 1. Апатиты*: Изд. КНЦ РАН, 1995, 181 с. [Zaharov V.I., Kalinnikov V.T., Matveev V.A. et al. *Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates. part.1. Apatity*: publ. KSC RAS, 1995, 181 p. (In Russ.)]
16. Velyaev Y.O., Zakharov V.I., Maiorov D.V. Improvement of the technology for the synthesis of an aluminosilicate coagulant-flocculant based on nepheline. *Glass Physics and Chemistry*, 2011, vol. 37, no. 5, pp. 568-571. DOI: 10.1134/S1087659611050154.
17. Матвеев В.А., Веляев Ю.О., Майоров Д.В. Усовершенствование метода выделения чистого диоксида кремния из растворов от серно-кислотного разложения нефелина. *Химическая технология*, 2013, т. 14, № 8, с. 453-459. [Matveev V.A., Velyaev Y.O., Majorov D.V. Improvement of the method of separation of pure silicon dioxide from solutions of sulfuric acid decomposition of nepheline. *Himicheskaya tekhnologiya*, 2013, vol. 14, no. 8, pp. 453-459. (In Russ.)]
18. Velyaev Y., Maiorov D., Kometiani I. Research on Obtaining Silica Xerogels from Nepheline and Study of some of their Physical and Chemical Properties. *MSF*, 2020, vol. 989, pp. 121-126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.121.
19. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity, second ed. *Surface chemistry*, Academic press, 1982.

## INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NEPHELINE CONCENTRATE BASED SILICON SORBENTS

Velyaev Yu.O.<sup>1</sup>, Maiorov D.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sevastopol State University,

*Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: velyaevyo@yandex.ru*

<sup>2</sup> Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center Russian Academy of Sciences, *Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia*

**Abstract.** The paper shows the possibility of obtaining high-performance silicon sorbents based on acid decomposition of nepheline concentrate with specified structural and surface properties – specific surface area and volume, particle diameter, etc. The physical and chemical properties of silicon dioxide samples obtained by decomposition of nepheline concentrate with nitric and sulfuric acids are given, and it is proposed to use the systems H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH when opening nepheline with a solution of sulfuric acid. Data on sorption-desorption and distribution of pore volume by their diameter of the SiO<sub>2</sub> samples obtained are given. Conclusions are made about the type and shape of the pores prevailing in the samples. It is shown that both meso- and micro- and macroporous silicas with a developed specific surface area (285÷600 m<sup>2</sup>/g) can be obtained from nepheline. It is concluded that silicon sorbents with controlled structural and surface properties can be obtained on the basis of nepheline concentrate.

**Key words:** *amorphous silicon dioxide, nepheline, sorption, BET surface area, porous structure.*