

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НЕФЕЛИНА, И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭНТЕРОСОРБЕНТА

Веляев Ю.О.¹, Кометиани И.Б.², Булатникова Е.А.²

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

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

² ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»

ул. Радищева, 33, г. Курск, 305000, Российская Федерация

Поступила в редакцию: 12.08.2019

Аннотация. В статье представлены результаты исследований некоторых физико-химических характеристик аморфного высокочистого диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата методом сернокислотной дегидратации кремнезёмсодержащего раствора, который в свою очередь был получен из нефелина после его вскрытия 25-30% H₂SO₄. Приведены данные по морфологии поверхности полученного SiO₂, а также доказана его химическая чистота методом рентгеноспектрального микроанализа. Изучены структурно-поверхностные свойства SiO₂, полученного из нефелина. Приведены данные по удельной поверхности данного кремнезёма (376-469 м²/г) в сравнении с существующими аналогами, в том числе используемыми в качестве основного действующего препарата в лекарственных препаратах – энтеросорбентах. Проведено исследование распределения удельного поверхностного заряда у нефелинового кремнезёма в сравнении с образцом фармацевтического препарата "Полисорб МП" методом Паркса. Показана аналогичность картин данного распределения для обоих образцов с точкой нулевого заряда при pH = 9,588, что, видимо, обусловлено похожим поверхностным распределением силанольных групп на поверхности этих кремнезёмов. Приведённые результаты работы позволяют прогнозировать возможность использования данного образца диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата, в качестве основы для медицинских препаратов сорбирующего действия.

Ключевые слова: нефелин, аморфный диоксид кремния, сорбция, энтеросорбенты.

Одной из современных задач, которая стоит перед фармацевтической промышленностью, является создание новых энтеросорбентов, используемых в пред- и послеоперационный период терапии онкологических больных, устранения последствия лучевой и химиотерапии [1], при попадании токсических веществ в желудочно-кишечный тракт, при аллергии или после курса противопаразитарного лечения в качестве детоксиканта, а также способствующих улучшению деятельности органов пищеварения и организма в целом [2, 3]. Одними из современных энтеросорбентов нового поколения является кремнийсодержащие препараты (белая глина, смекта, полисорб, белый уголь, неосмектин, энтеросгель, энтеросорб и другие) [4-6]. Для большинства перечисленных фармацевтических препаратов характерно использование в качестве основного действующего компонента аморфного диоксида кремния, который получают из реактивного сырья. Действие кремнезёмных энтеросорбентов заключается в адсорбции поверхностью активного компонента токсикантов из реакционной среды. Таким образом важную роль для кремниевой основы сорбентов играет их поверхностная активность, которая для кремнезёмов в большей степени обусловлена наличием силанольных групп [7]. Также важным показателем для сорбентов является удельная поверхность. Обычно этот параметр для SiO₂, используемого в качестве основы для адсорбирующих препаратов, составляет величину в районе 300-450 м²/г.

Основными поставщиками современной основы для энтеросорбентов являются две немецкие компании. Одной из этих корпорация является кампания Evonik, которая выпускает товарную продукцию AEROSIL® 200 Pharma и AEROPERL® 300 Pharma с удельной поверхностью в интервале от 175 до 320 м²/г. Вторая компания это Wacker Chemie AG, которая производит пирогенный кремнезём, с разными показателями удельной поверхности. На постсоветском пространстве производством кремнезёма, подходящего по своим техническим параметрам под применение в качестве основы для лекарственных препаратов, занимаются предприятия ГП «Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности Национальной академии наук Украины» (получаемый пирогенный кремнезём обладает удельной поверхностью в интервале от 200 до 300 м²/г, и ООО «Экокремний», продукция которого больше направлена на реализацию в сельскохозяйственной отрасли в качестве энтеросорбентов для животных, а также некоторые другие предприятия. Большинство производителей кремнезёма работают на реактивном сырье, которым являются либо четырёххлористый углерод, либо кремнийорганические соединения.

Снижение стоимости конечного продукта для повышения его конкурентоспособности на рынке возможно либо за счёт упрощения и совершенствования технологической схемы получения, либо за счёт внедрения новой технологии, работающей на дешёвом исходном сырье. Таким исходным сырьём может быть нефелин – алюмосиликатный минерал ((Na,K)₂O·Al₂O₃·2SiO₂), который получают в качестве попутного продукта при обогащении апатито-нефелиновых руд в ОАО «Апатит» (г. Кировск, Мурманская обл.), который практически не используется и складировается в виде нефелиновых «хвостов» в огромных количествах не далеко от места его производства, что существенно ухудшает, в виду его мелкодисперсности, экологическую обстановку в регионе.

Таблица 1. Структурно-поверхностные свойства аморфного диоксида кремния, полученного из нефелина по сернокислотной технологии его переработки

Параметр	Образец	К30	К60	К90	К120	К150
Время загрузки, мин		30	60	90	120	150
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г		469	422	405	382	376
Удельная поверхность микропор (d < 1.7 нм), м ² /г		25,34	17,32	17,37	18,57	20,61
Ширина пор по методу БЭТ, нм		7,98	8,36	9,62	9,86	9,47
Диаметр пор по методу ВЈН (десорбция), нм		8,26	7,63	9,31	9,51	9,67
Средний диаметр частиц (d = 6/(S _{уд.} ·ρ) (ρ = 2200 кг/м ³), нм		5,8	6,5	6,7	7,1	7,2

Нефелин обладает рядом уникальных свойств, таких как постоянство химического состава и способность к разложению практически всеми минеральными и даже некоторыми органическими кислотами. В процессе кислотного разложения в раствор переходят как входящие в его состав Na, K и Al, так и диоксид кремния [8] (в виде ортокремниевой кислоты). Учёными ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана технология получения аморфного диоксида кремния из нефелина путём его разложения 25-30% серной кислотой, дальнейшим отделением из полученной пульпы нерастворимого минерального осадка и смеси алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов и последующей капельной дегидратации полученного кремнезёмсодержащего раствора в 75-98% серной кислоте [9, 10]. После чего полученный кремниевый коагулянт промывается дистиллированной водой до полного удаления сульфат иона и сушится при температуре 105°C. Полученный таким образом кремнезём обладает структурно-поверхностными свойствами, представленными в таблице 1 [11]. Из приведённой таблицы можно сделать вывод, что из нефелинового концентрата может быть получен ряд кремнезёмных продуктов с заданной удельной поверхностью в интервале от 376 до 469 м²/г, что даже больше, чем удельная поверхность существующих основ для энтеросорбентов.

Авторами данной работы с помощью растрового электронного микроскопа Quanta FEG 650 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX (ООО «МНТЦ», г. Курск) была исследована морфология (рис. 1 а, б) и химический состав (рис. 2) полученного из нефелина диоксида кремния (для исследования был взят образец К150, как наиболее близкий по удельной поверхности к диоксиду кремния, используемому в выпускаемых на сегодняшний день энтеросорбентах).

Данные морфологического анализа показали, что объект исследования представлен в основном бесформенными агломератами, образованными частицами диаметром порядка 98-154 нм. Показана химическая чистота данного кремнезёма. На спектре, показанном на рисунке 2, чётко показаны два пика, характеризующие наличие в изучаемой области образца только атомов кремния и кислорода. Малозаметный пик углерода слева от линии кислорода можно объяснить его сорбцией в небольших количествах из атмосферного воздуха исследуемым кремнезёмом, а также захватом части подложки, которая представляет из себя углеродный скотч.

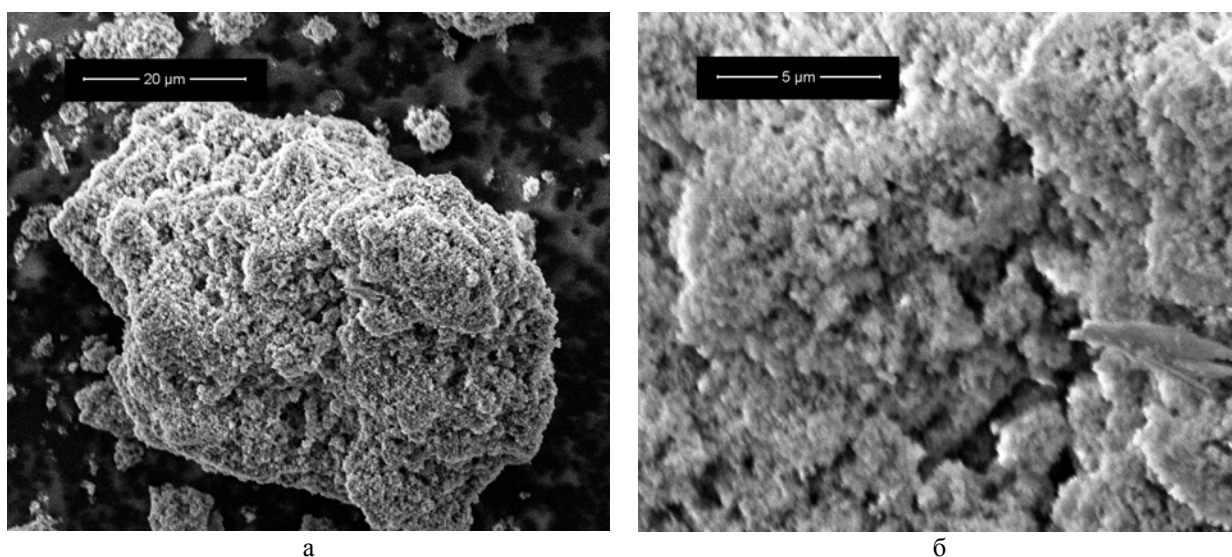


Рисунок 1. Морфология К150 с разным увеличением, раз: а – 4000, б – 16000

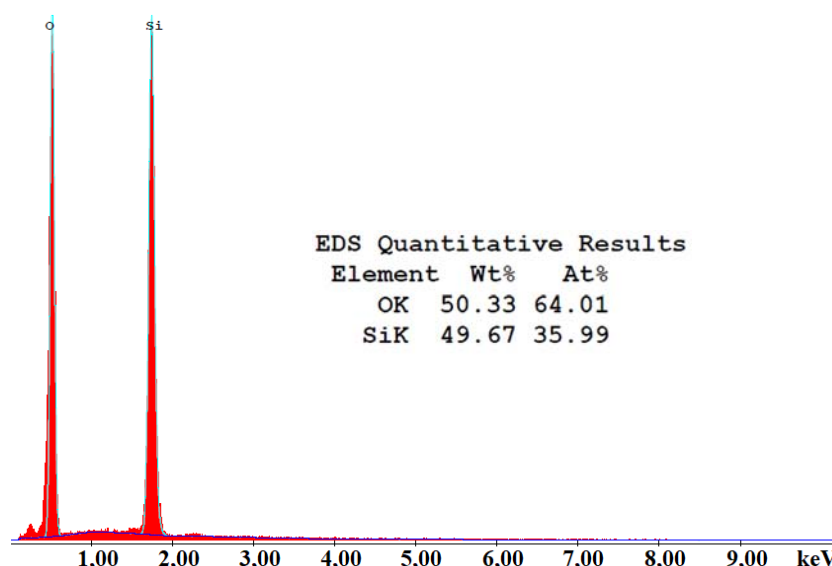


Рисунок 2. Данные рентгеноспектрального микроанализа образца K150

Как известно, способность к сорбции для кремнезёмов в основном имеет электростатическую природу благодаря особенностям поверхностного расположения силанольных групп. Для прогнозирования эффективности применения полученного из нефелина кремнезёма в качестве действующего вещества для энтеросорбентов, было изучено распределение удельного поверхностного заряда образца K150 (рис. 3.а) в сравнении с промышленным образцом энтеросорбента «Полисорб МП» (рис. 3.б) с помощью потенциометрического титрования по методу Паркса, проведённого по известной методике [12, 13]. Перед титрованием оба образца подвергались высушиванию при 105°C в течении 2 часов для удаления физически связанной из окружающей атмосферы воды. Результаты титрования показали очень близкую картину распределения поверхностного заряда для обоих порошков с точкой нулевого заряда при $\text{pH} = 9,588$ с небольшим отклонением в области отрицательных зарядов, что логично для образцов кремнезёма, полученных разными способами.

Далее была изучена способность экспериментального кремнезёма к сорбции катионов Fe^{3+} и соляной кислоты. Для этого заранее готовились модельный растворы с заданной концентрацией данных объектов. Затем отбирались заданные навески обеих кремнезёмов и засыпались в приготовленные модельные растворы. Полученная пульпа подвергалась выдерживанию в течении некоторого времени, при этом через равные промежутки времени отбирались пробы растворов, в которых соответственно определялся либо катион железа, либо HCl . Исходная концентрация модельного раствора соляной кислоты составляла 0,2 моль/л, а катионов Fe^{3+} – 0,5 моль/л. Данные по сорбции проиллюстрированы на рисунках 4 и 5. Исследования показали, что максимальная степень сорбции была достигнута навеской кремнезёма 2 г и составляла соответственно 57% и 17% для ионов Fe^{3+} и соляной кислоты.

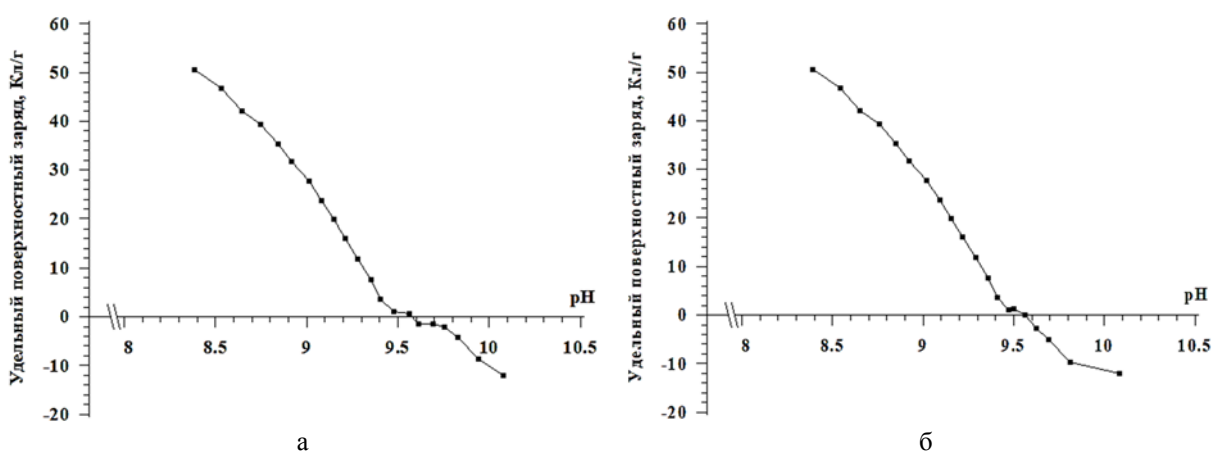


Рисунок 3. Зависимость распределения удельного поверхностного заряда от pH среды для образца: а – K150; б – «Полисорб МП»

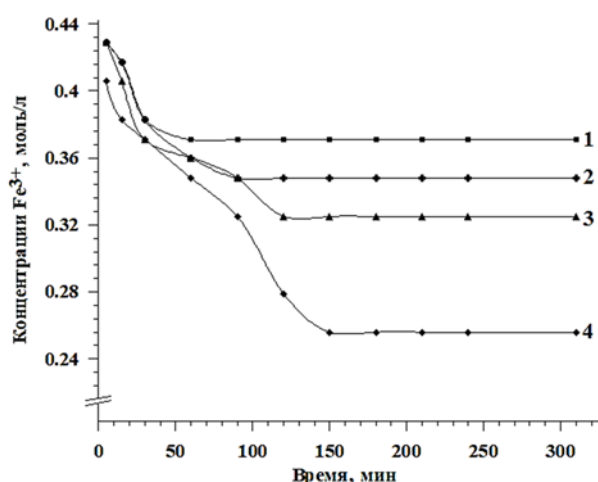


Рисунок 4. Кинетика сорбции Fe^{3+} аморфным диоксидом кремния K150, массой, г: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2

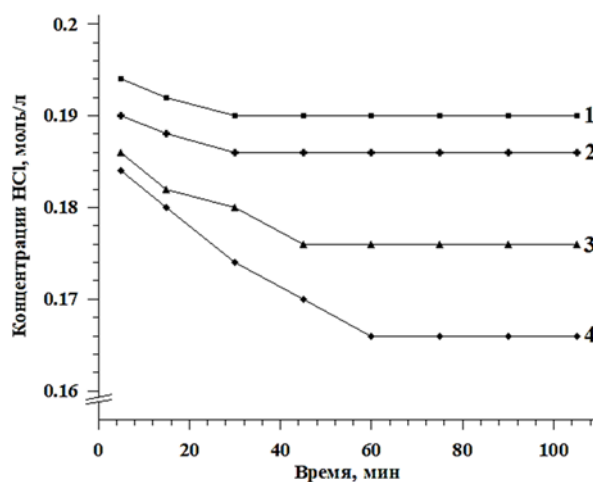


Рисунок 5. Кинетика сорбции HCl аморфным диоксидом кремния K150, массой, г: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2

Таким образом, по результатам представленных исследований можно сделать вывод о возможности использования аморфного высокочистого диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата, в качестве основного действующего компонента для энтеросорбентов, который благодаря развитой удельной поверхности и близкому к существующим промышленным аналогам распределению удельного поверхностного заряда, будет сорбировать традиционные для энтеросорбентов токсиканты.

Список литературы / References:

1. Калев О.Ф., Коробкин А.В., Захарова М.Н. Полисорб МП при энтеропатии и проявлениях токсичности химиотерапии у больных острым миелобластным лейкозом. *Врач*, 2007, № 10, с. 46-48. [Kalev O.F., Korobkin A.V., Zaharova M.N. Polisorb MP in enteropathy and manifestations of chemotherapy toxicity in patients with acute myeloblastic leukemia. *Vrach*, 2007, no. 10, pp. 46-48. (In Russ.)]
2. Piskun R.P., Pentyuk A.A., Serkova V.K., Polesya T.L., Savitskay E.A. Enterosorbents in the treatment of atherosclerosis. *Ekspierimental'naya i Klinicheskaya Farmakologiya*, 1998, vol. 61, no. 2, pp. 72-74.
3. Меньшикова С.В., Кетова Г.Г., Попилов М.А., Малоизвестные свойства полисорба. *Токсикология*, 2018, № 1 (59), с. 32-34. [Men'shikova S.V., Ketova G.G., Popilov M.A. Little-known properties of Polisorb. *Toksikologiya*, 2018, no. 1 (59), pp. 32-34. (In Russ.)]
4. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния*, под ред. акад. НАН Украины Чуйко А.А., Киев, Наукова думка, 2003, 416 с. [Medical chemistry and clinical application of silicon dioxide, pod red. akad. NAN Ukrainy Chujko A.A., Kiev, Naukova dumka, 2003, 416 p. (In Russ.)]
5. 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.
6. 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.
7. 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.)]
8. 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.)]
9. 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. etc. *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.)]
10. Пат. 2179153 РФ. МПК C01B 33/193 (2000.01). Способ получения диоксида кремния / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; Закрытое акционерное общество "ХОРС". № 2000114577/12; заявл. 07.06.2000; опубл. 10.02.2002. Бюл. № 4. [Pat. 2179153 RU "Method for producing silicon dioxide" Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V. / Zakrytoe akcionerное obshchestvo "HORS". № 2000114577/12; zayavl. 07.06.2000; opubl. 10.02.2002. Byul. № 4. (In Russ.)]

11. Веляев Ю.О. *Химико-технологическое обоснование и разработка сернокислотной технологии переработки нефелина с получением коагулянтов, калиевых квасцов и кремнезёмных продуктов*. Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01.- Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, 2012, 140 с. [Velyaev Yu.O. *Chemical and technological basis and development of sulfuric acid technology of nepheline processing to obtain coagulants, potassium alum and silica products*. Dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.01.- Institut himii i tekhnologii redkih elementov i mineral'nogo syr'ya im. I.V. Tananaeva, Apatity, 2012, 140 p. (In Russ.)]

12. Parks G.A., de Bruyn P.L. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 1962 vol. 66, no. 6, pp. 967-973.

13. Веляев Ю.О., Иванова А.А. Исследование особенностей строения и некоторых кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликатных агломератов, полученных на основе гидролиза продуктов сернокислотного разложения нефелина. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 38-45. [Velyaev Yu.O., Ivanova A.A. Study of structural features and some acid-base properties of the surface of aluminosilicate agglomerates obtained on the basis of hydrolysis of sulfuric acid decomposition products of nepheline. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy*, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 38-45. (In Russ.)]

STUDY OF SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE OBTAINED FROM NEPHELINE AND THE POSSIBILITY OF ITS USE AS AN ENTEROSORBENT

Velyaev Yu.O.¹, Kometiani I.B.², Bulatnikova E.A.²

¹Sevastopol State University

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

²Kursk State University

Radischeva str., 33, Kursk, 305000, Russia

Abstract. The article presents the results of studies of some physicochemical characteristics of amorphous high-purity silica obtained from nepheline concentrate by sulfuric acid dehydration of silica-containing solution, which in turn was obtained from nepheline after its opening 25-30% H₂SO₄. The data on the surface morphology of the obtained SiO₂ and its chemical purity by electron microprobe analysis (EMPA) are presented. The structural and surface properties of SiO₂ obtained from nepheline were studied. The data on the specific surface area of the resulting silica (376-469 m²/g) in comparison with existing analogues, including those used as the main active drug in drugs - enterosorbents. The distribution of the specific surface charge in nepheline silica was studied in comparison with the sample of the pharmaceutical preparation "Polisorb MP" by the method of Parks. The similarity of the patterns of this distribution for both samples with a point of zero charge at pH = 9.588 is shown, which is due to the similar surface arrangement of silanol groups on the surface of these silicas. The results of the work allow to predict the possibility of using this sample of silicon dioxide obtained from nepheline concentrate as a basis for medical preparations of sorbing action.

Key words: *nepheline, amorphous silica, sorption, intestinal sorbent.*