



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 661.682:544.723.21

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10715

Структурно-поверхностные и сорбционные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья

Дмитрий Владимирович Майоров¹✉, Юрий Олегович Веляев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru✉

²Севастопольский государственный университет, Политехнический институт, Севастополь, Россия

Аннотация. На основе кислотного разложения минерального сырья (нефелина) получены образцы диоксида кремния (SiO₂). Полученные образцы исследованы методами химического анализа, БЭТ, ВЖН и др. Установлено, что по содержанию примесей, образцы SiO₂ практически идентичны пирогенному аморфному диоксиду кремния, получаемому из реактивного сырья (фармацевтический препарат «Полисорб МП») и обладают повышенной, по сравнению с «Полисорбом МП» удельной внешней поверхностью (в 1.1-1.9 раза) и удельным объемом пор (в ~1.4 раза). На основании полученных значений удельной емкости адсорбционного монослоя поверхности образцов SiO₂ и изменения энергии Гиббса (ΔG°) в процессе сорбции сделан вывод о том, что способ их получения не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства их поверхностей и механизм сорбции азота и паров воды. Выдвинуто предположение о перспективности использования диоксида кремния, получаемого на основе кислотной переработки минерального сырья, в качестве энтеросорбента в терапевтической практике.

Ключевые слова: нефелин, аморфный кремнезем, структурно-поверхностные свойства, удельная поверхность, удельный объем пор, сорбция.

Для цитирования: Майоров Д.В., Веляев Ю.О. Структурно-поверхностные и сорбционные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 5. С. 725-736. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10715>

Original article

Structural-surface and sorption properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials

Dmitriy V. Maiorov¹✉, Yuri O. Velyaev²

¹Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials-Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of The Russian Academy of Sciences", Apatity, Russian Federation, d.maiorov@ksc.ru✉

²Sevastopol State University, Polytechnic Institute, Sevastopol, Russian Federation

Abstract. Samples of silicon dioxide (SiO₂) were obtained based on the acid decomposition of mineral raw materials (nepheline). The obtained samples were studied by chemical analysis, BET, BJH, etc. It was found that according to the content of impurities, SiO₂ samples were almost identical to pyrogenic amorphous silicon dioxide obtained from reactive raw materials (pharmaceutical preparation "Polysorb MP") and have an increased, compared to "Polysorb MP" specific external surface (by 1.1-1.9 times) and specific pore volume (by

~1.4 times). Based on the obtained values of the specific capacity of the adsorption monolayer of the surface of SiO₂ samples and changes in the Gibbs energy (ΔG°) in the process of sorption, it was concluded that the method for obtaining them does not possess significant influence on the physicochemical properties of their surfaces and the mechanism of nitrogen and water vapour sorption. The assumption about the prospects of using silicon dioxide, obtained on the basis of acid processing of mineral raw materials, as an enterosorbent in therapeutic practice was made.

Keywords: nepheline, amorphous silica, structural-surface properties, specific surface area, specific pore volume, sorption.

For citation: Maiorov D.V., Velyaev Yu.O. Structural-surface and sorption properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 725-736. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10715>

Введение

Развитие медицины и фармацевтической промышленности в современном мире, безусловно, способствует увеличению численности населения нашей планеты. Вместе с этим, вопросы пищевой безопасности, связанные с возможной миграцией в пищевое сырьё и питьевую воду опасных для здоровья человека токсикантов, а также пути борьбы с последствиями пищевых отравлений, вызванными этими контаминантами-загрязнителями, по-прежнему не теряют своей актуальности. В настоящее время все большее распространение в профилактике и лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), сопровождающихся интоксикацией организма, получает метод энтеросорбции, в основе которого лежит применение разнообразных по своему химическому составу и свойствам сорбентов (энтеросорбентов), эффективность которых была многократно подтверждена в клинических испытаниях [1-4]. Метод находит применение в таких областях, как пред- и послеоперационная терапии онкологических больных [5], при попадании токсических веществ в ЖКТ, при аллергии или после курса противопаразитарного лечения в качестве детоксиканта и ряде других, а также способствует улучшению деятельности органов пищеварения и организма в целом [6, 7].

Согласно [8] энтеросорбенты – это лекарственные средства, способные адсорбировать в пищеварительном тракте различные химические вещества и биологи-

ческие объекты эндо- и экзогенного происхождения, не вступая с ними в химическую реакцию, и выводить их по выделительной системе человека, не взаимодействуя при этом с ЖКТ. Вместе с этим, они не должны взаимодействовать и с органическими веществами, входящими в состав пищевых объектов, такими как нуклеотиды, углеводы, липоидные вещества, витамины и другие, чтобы не снижать пищевую ценность пищевой продукции, а также не нарушать обменные процессы, протекающие с участием молекул, извлекаемых организмов из продуктов питания. Кроме того, сырьё, используемое для производства таких лекарственных препаратов, должно быть относительно дешёвым, чтобы доступ к получаемым фармацевтическим препаратам был у широкого круга населения, в том числе и с небольшими доходами.

Процесс связывания токсинов энтеросорбентами происходит на границе раздела фаз за счет слабых электростатических взаимодействий сорбируемых молекул с атомами или группами атомов, расположенных на поверхности сорбента. Как правило, чем больше удельная (сорбционная) поверхность сорбента, тем выше его сорбционная активность [2, 4, 9, 10].

На сегодняшний день одними из веществ, удовлетворяющих выше описанным требованиям, являются аморфный высококислотный диоксид кремния [11-15], либо силикатные минералы на основе монтмориллонита, относящегося к подклассу слоистых силикатов [16].

Соответственно, логичным является то, что в настоящее время, для большинства энтеросорбентов характерно использование в качестве основного действующего компонента аморфного диоксида кремния (SiO_2), получаемого из реактивного сырья. Например, отечественный энтеросорбент «Полисорб МП» состоит из него практически на 100% [17]. В тоже время, одним из основных поставщиков SiO_2 в мире является немецкая химическая компания «Evonik Degussa AG», производящая пирогенную двуокись кремния путем взаимодействия четыреххлорного кремния с парами воды [18, 19]. Однако использование такого дорогостоящего сырья предопределяет как высокую стоимость самого продукта (двуокиси кремния), так и препаратов на его основе.

Снижение стоимости конечного продукта для повышения его конкурентоспособности на рынке возможно либо за счёт упрощения и совершенствования технологической схемы его получения, либо за счёт внедрения новой технологии, работающей на дешёвом исходном сырье. Таким исходным сырьём может быть нефелин – алюмосиликатный минерал $(\text{NaK})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, который получают в качестве попутного продукта при обогащении апатито-нефелиновых руд в ОАО «Апатит» (Кировск, Мурманская обл.), и который практически не используется и складывается в виде нефелиновых «хвостов» в огромных количествах не далеко от места его производства, что существенно ухудшает, в виду его мелкодисперсности, экологическую обстановку в регионе.

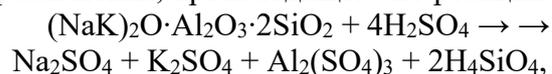
В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны способы получения диоксида кремния на основе кислотной переработки нефелинового концентрата (НК) [20, 21], первой стадией которых является разложение нефелина, входящего в состав НК, разбавленной кислотой (15-20%) с получением кремнеземсодержащего раствора,

из которого тем или иным способом выделяется мелкодисперсный диоксид кремния, обладающей развитой удельной поверхностью. Детальное описание технологических параметров процессов приведено ниже в разделе «Экспериментальная часть и методы исследования».

В связи с вышесказанным, большой интерес вызывало сравнение структурно-поверхностных и сорбционных свойств получаемого на основе нефелина SiO_2 с энтеросорбентом «Полисорб МП» [17] (образец 1), чья эффективность доказана практикой их использования среди населения. В данной работе представлены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для получения образцов диоксида кремния был использован нефелиновый концентрат (НК) состава, мас. %: Al_2O_3 – 28.59; Na_2O – 14.05; K_2O – 7.25; Fe_2O_3 – 3.82; SiO_2 – 43.3; прочие – остальное. Разложение НК осуществляли в течение 15 минут 16% H_2SO_4 при ее расходе 100% от стехиометрии по реакции 1 на $\Sigma([\text{Al}_2\text{O}_3], [\text{Na}_2\text{O}], [\text{K}_2\text{O}])$, где $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{Na}_2\text{O}]$, $[\text{K}_2\text{O}]$ – содержание Al_2O_3 , Na_2O , K_2O в НК, %, соответственно. По завершении процесса разложения, происходящего по реакции



кремнеземсодержащий раствор отделяли от кислотонерастворимого минерального остатка фильтрованием на лабораторном нутч-филт্রে и, с целью снижения соледержания в растворе, охлаждали его до 10°C , в результате чего происходила кристаллизация алюмокалиевых квасцов $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$, которые также отделяли фильтрацией.

Образец 2 был получен выделением SiO_2 из кремнеземсодержащего раствора методом постепенной равномерной дозированной его подачи в течение 3-х часов в нагретую до 115°C 40% серную кислоту в присутствии затравки SiO_2 , после чего пульпу дополнительно выдерживали 30

минут для завершения процесса осаждения SiO_2 [20]. Осадок диоксида кремния отделяли от сернокислого раствора фильтрацией, промывали до рН промывной воды ~ 7 и отсутствия в ней сульфат-иона (по Ba^{2+}), после чего сушили до постоянной массы при 105°C и анализировали.

Для получения образца № 3 кремнеземсодержащий раствор желатинизировали, полученный гель SiO_2 сушили при 170°C , после чего его промывали водой до рН промывной воды ~ 7 и отсутствия в ней сульфат-иона (по Ba^{2+}) [21], сушили до постоянной массы при 105°C и анализировали.

Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, а также масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000 в диапазоне углов 2θ от 6 до 70° с шагом 0.02° . Структурно-поверхностные характеристики образцов SiO_2 определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и VJH.

Изучение сорбции паров воды проводили на образцах массой ~ 0.5 г, предварительно высушенных при 150°C . Образцы размещались в эксикаторах, в которые были залиты растворы H_2SO_4 заданной концентрации. По истечении определенных промежутков времени навески извлекались и взвешивались. Количество поглощенной (сорбированной) влаги a_τ рассчитывали по уравнению:

$$a_\tau = \frac{m_\tau - m_n}{m_n}, \text{ г/г}, \quad (1)$$

где m_n и m_τ – начальная масса навески и масса навески в момент времени τ соответственно, г.

Обработку полученных результатов проводили по линейной форме уравнения БЭТ (С. Брунауэр, Т. Эммэтт, и Э. Тэллер), позволяющей производить расчет

емкости адсорбционного монослоя сорбента и удельной поверхности мезопористых веществ:

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P}{P_s}-1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C}, \quad (2)$$

где P – давление газа, P_s – давление его насыщенных паров, Q – масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_s , Q_m – максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента, C – константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент-адсорбат:

$$-\Delta G^0 = RT \ln C, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{K})^{-1}$, T – термодинамическая температура, К.

Точность аналитического определения экспериментальных данных (содержание примесей, влагоемкость) составляла $\pm 5\%$. Математическая обработка полученных результатов, построение графиков осуществлялась в среде программного обеспечения Excel 2010 и Grapher 4.0.

Обсуждение результатов

По данным РФА (рис. 1), все образцы являются рентгеноаморфными продуктами. В таблице 1 приведено содержания примесей и потери при прокаливании (п.п.п.) синтезированных образцов SiO_2 и образца сравнения (№ 1, «Полисорб МП»). Из данных таблицы видно, что наиболее чистым по примесям является образец № 1 («Полисорб МП»). Это, учитывая возможный метод его получения, и то, что для его синтеза используются чистые (реактивные) исходные вещества, было ожидаемо. Суммарное содержание примесей в образцах № 2 и 3, полученных из минерального сырья, составляет менее 0.3% , что незначительно превышает этот показатель для «Полисорба МП» ($<0.2\%$ [17, 18]).

На рисунке 2 представлены изотермы сорбции-десорбции азота образцами SiO_2 . Вид изотерм может быть отнесен,

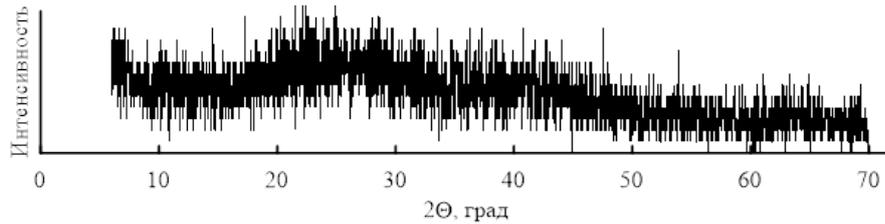


Рис. 1. Дифрактограмма образца 2 (дифрактограммы образцов 1 и 3 аналогичны и не приводятся)

Fig. 2. Diffraction pattern of sample 2 (diffraction patterns of samples 1 and 3 are similar and not shown).

Таблица 1. Содержание примесей в образцах SiO₂
 Table 1. Impurity content in SiO₂ samples

№ образца	Содержание примесей, мас. %					П.п.п. *, мас. %
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	
1	0.011	0.022	0.012	0.016	н.о.	4.15
2	0.055	0.072	0.048	0.077	н.о.	10.00
3	0.091	0.028	0.021	0.057	0.032	7.09

*1000°C; 2 часа.

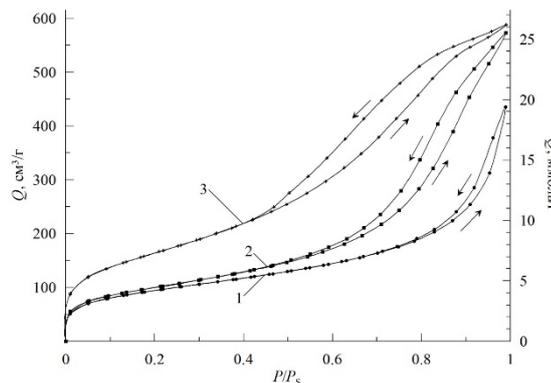


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота образцами SiO₂ (зависимость количества адсорбированного N₂ (Q) от относительного давления (P/P_S) (здесь и далее номер кривой соответствует номеру образца).

Fig. 2. Sorption-desorption isotherms of nitrogen by SiO₂ samples (dependence of the amount of adsorbed N₂ (Q) on relative pressure (P/P_S) (hereinafter, the curve number corresponds to the sample number).

по классификации, предложенной в [22, 23], к изотерме IV(a) типа, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чем свидетельствует выраженная петля гистерезиса, основной причиной которого является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм). Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II. Характерное смыкание петли гистерезиса на изотерме в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3, а также отсутствие значительного увеличения количества

адсорбированного азота в области давлений $P/P_S < 0.1$, свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм). Так же можно отметить, что площадь петли гистерезиса S_H увеличивается с номером образца ($S_H^1 < S_H^2 < S_H^3$), что свидетельствует об увеличении в общем объеме их доли объема пор, приходящего на мезопоры.

В таблице 2 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследованных образцов SiO₂. Как видно из представленных данных, удельная внеш-

Таблица 2. Структурно-поверхностные свойства SiO₂
 Table 2. Structural-surface properties of SiO₂

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	331.43	355.11	594.41
2. Удельная поверхность микропор (d < 1.7 нм), м ² /г	24.29	17.76	-
3. Удельная внешняя поверхность, м ² /г	307.15	337.35	594.41
4. Удельный объем микропор (d < 1.7 нм), см ³ /г	0.0115	0.0072	-
5. Удельный объем пор (1.7 нм ≤ d ≤ 300 нм), ВЈН (десорбционная ветвь), см ³ /г	0.6105	0.8618	0.8688

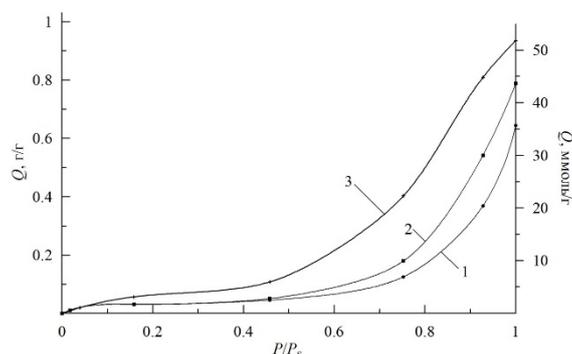


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды образцами SiO₂ (зависимость количества адсорбированной H₂O (Q) от относительного давления (P/P_s)).

Fig. 3. Water vapour sorption isotherms by SiO₂ samples (dependence of the amount of adsorbed H₂O (Q) on relative pressure (P/P_s)).

ная поверхность образцов 1 и 2 практически одинакова и существенно (в ~1.9 раза) отличается от аналогичного показателя образца 3 (310÷340 и ~600 м²/г соответственно). Это можно объяснить тем, что в процессе их получения формирование частиц SiO₂ растянуто во времени и происходит по механизму укрупнения первичных (зародышевых) частиц за счет кристаллизации (поликонденсации) на их поверхности молекул SiO₂ из внешней (газовой или жидкой) среды, в результате чего образуются относительно большие глобулы SiO₂. При последующих отмывке от примесей солей и сушке происходит их сжатие с дальнейшим уменьшением удельной поверхности и снижением доли пор малого диаметра за счет их схлопывания с образованием более крупных пор между агломератами частиц, что подтверждается выводами, сделанными при рассмотрении изотерм сорбции-десорбции (рис. 2). В отличие от этого, процесс образования частиц SiO₂ образца 3

проходит через стадию желатинизации кремнеземсодержащего раствора с образованием жесткой пространственной сетки, в структуру которой внедрены соли Al, Na и прочих примесей. При последующей отмывке происходит их удаление с сохранением жесткой структуры, не претерпевающей сильных изменений при сушке. В результате этого сформированные частицы SiO₂ сохраняют свою пористую структуру и, соответственно, высокую величины удельной поверхности. При этом мелкопористая структура не претерпевает значительных изменений.

Вместе с этим, образцы 2 и 3 обладают существенно большими (в ~1.4 раза) объемами пор, что, совместно с повышенными значениями, особенно для образца 3, их удельных поверхностей, позволяет предположить о более высокой их адсорбционной емкости по отношению к токсичным примесям, особенно в случае полислойной адсорбции.

На рисунке 3 представлена изотерма сорбции паров воды на исследованных

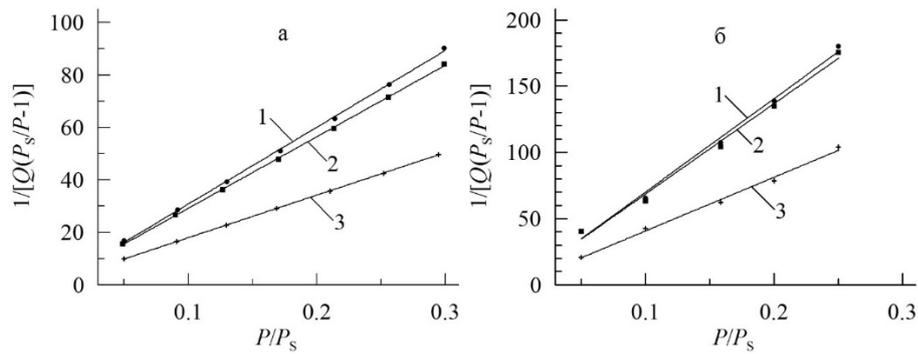


Рис. 4. Зависимость $(1/[Q(P_s/P-1)]) - P/P_s$ для образцов SiO_2 :
 а – сорбция N_2 ; б – сорбция паров H_2O .

Fig. 4. Dependency $(1/[Q(P_s/P-one)]) - P/P_s$ for SiO_2 samples

образцах SiO_2 . Детальный её анализ показывает, что при значениях P/P_s менее 0.5 большее влияние на влагоемкость (Q) оказывает удельная поверхность образца ($S_{уд.}$), чем его удельный объем пор ($V_{пор}$). Так образцы 1 и 2, имеющие практически равные значения $S_{уд.}$ (табл. 2), но существенно различающиеся по показателю $V_{пор}$, обладают практически одинаковым показателем влагоемкости (~ 1.7 и ~ 2.6 г/г при значениях P/P_s 0.16 и 0.45 соответственно). Вместе с этим, образец 3, имеющий одинаковое с образцом 2 значение объема пор (0.86-0.87 $\text{cm}^3/\text{г}$), но значительно превышающий последний по удельной поверхности (в ~ 1.8 раза), имеет влагоемкость, в ~ 2 раза большую, по сравнению с образцом 2, что хорошо согласуется с значениями их $S_{уд.}$. При увеличении относительного давления паров воды выше 0.5, влагоемкость образца 2 повышается более в сильной степени, чем у образца 1, приближаясь к этому показателю образца 3. Это можно объяснить тем, что при малых значениях P/P_s сорбция паров воды происходит исключительно на поверхности пор, в то время как при повышении P/P_s выше 0.5 существенный вклад в сорбцию начинает вносить явление капиллярной конденсации паров воды в объеме пор образцов.

Для расчета показателей Q_m и C в уравнении БЭТ (2) для сорбции паров воды образцами SiO_2 и проверки применимости уравнения БЭТ, лежащей в основе ал-

горитма вычисления удельной поверхности, а так же подтверждения мезопористого характера образцов, были построены зависимости $(1/[Q(P_s/P-1)])$ от относительного давления азота P/P_s для исследованных образцов SiO_2 (рис. 4).

Известно, что уравнение БЭТ может быть применено к расчету поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость $(1/[Q(P_s/P-1)])$ от P/P_s будет линейной [24]. Для большинства твердых веществ линейная зависимость на небольшом участке изотермы в пределах значений относительного давления от 0.05 до 0.35. Как видно из рисунка 3, для всех образцов SiO_2 построенные графики являются линейными (таблица 3) (коэффициент корреляции составил более 0.99), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчета удельной поверхности исследованных образцов и определения показателей Q_m и C .

При сравнении уравнения БЭТ (2) с уравнениями прямых, представленных в таблице 3, видно, что $\text{tg}\alpha = (C-1)/(Q_m C)$, а отрезок, отсекаемый на оси $Y = 1/(Q_m C)$. Решая полученную систему уравнений, были найдены значения Q_m и C для каждого конкретного случая. Результаты математической обработки представлены в таблице 4. Там же представлены значения изменения энергии Гиббса (ΔG°), в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (3) и значения удельной емкости монослоя поверхности образцов SiO_2 ($Q_{m(s)}$),

Таблица 3. Уравнения прямых зависимости ($1/[Q(P_s/P-1)] \sim f(P/P_s)$) (рисунок 3)

Table 3. Equations of direct dependence ($1/[Q(P_s/P-one)] \sim f(P/P_s)$) (Figure 3)

Сорбат	№ обр.	Уравнение прямой	R^2
N ₂	1	$y=1.595+292.62 \cdot x$	0.999
	2	$y=1.974+272.62 \cdot x$	0.999
	3	$y=1.822+162.22 \cdot x$	0.999
H ₂ O	1	$y=0.3847+704.61 \cdot x$	0.993
	2	$y=0.4025+681.82 \cdot x$	0.992
	3	$y=0.2758+404.88 \cdot x$	0.994

Таблица 4. Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами SiO₂

Table 4. Results of mathematical processing of the nitrogen sorption isotherm by SiO₂ samples

Сорбат	№ обр.	$\frac{1}{(Q_m C)}$	$\frac{(C-1)}{(Q_m C)}$	Q_m , моль/г	C	ΔG° , Дж/моль	$Q_{m(s)} \cdot 10^6$, моль/м ²
N ₂	1	1.595	292.62	$3.40 \cdot 10^{-3}$	184.419	-12716	10.26
	2	1.474	272.62	$3.64 \cdot 10^{-3}$	139.138	-12029	10.24
	3	1.822	162.22	$6.10 \cdot 10^{-3}$	89.995	-10967	10.25
H ₂ O	1	0.3847	704.61	$1.42 \cdot 10^{-3}$	1832.375	-18312	4.28
	2	0.4025	681.82	$1.47 \cdot 10^{-3}$	1694.859	-18122	4.13
	3	0.2758	404.88	$2.47 \cdot 10^{-3}$	1468.563	-17773	4.15

равные отношению максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента (Q_m , табл. 3) к величине удельной поверхности образцов ($S_{уд}$, табл. 2): $Q_{m(s)} = Q_m / S_{уд}$, моль/м².

Постоянство значений $Q_{m(s)}$ образцов как в случае сорбции N₂, так и сорбции паров воды свидетельствует о том, что структура поверхности всех образцов (тип и количество сорбционных центров на единицу) аналогична (отклонение от среднего значения составляет менее 0.1 и 2% соответственно). Это подтверждается и значениями изменений энергии Гиббса (ΔG°) в процессе сорбции, которые лежат в относительно узком диапазоне значений (10900-12700 и 17700-18300 Дж/моль соответственно; отклонение от среднего значения составляет не более 8%), что свидетельствует о неизменности механизма процесса сорбции.

С целью определения экономической эффективности технологий производства диоксида кремния на основе сернокислотного разложения нефелина, нами была произведена их технико-экономическая оценка.

В основу расчетов были положены себестоимости сырья, необходимого для производства АК по разработанным технологиям – нефелинового концентрата и серной кислоты, которые составляют 40.1 \$USD/т [25] (или 2332.84 руб./т, курс ЦБ РФ на 28.09.2022 г. – 58.1756 руб./\$USD [26] и 2700 руб./т [27] соответственно. С учетом того, что для получения 1 т АК из нефелинового концентрата требуется ~4 т НК и ~4т H₂SO₄ (94%), а доля затрат на сырье в структуре общих затрат в данной отрасли химической промышленности (основная химия) составляет ~50% [28], себестоимость получения 1 т АК составит 40-41 тыс.руб./т.

В качестве образца сравнения был взят диоксид кремния (пирогенный диоксид кремния) с оптовой ценой 7.14 \$USD/кг [29] (или 415 тыс.руб./т). Принимая во внимание, что при затаривании товарной продукции ее отпускная цена возрастает в 2-5 раз в зависимости от объема тары, себестоимость такого продукта составит не менее 80 тыс.руб./т, что более, чем в 2 раза превышает себестоимость АК, получаемого по разработанным технологиям.



Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что по содержанию примесей (Al, Fe, Na и K) образцы SiO₂, полученные кислотной переработкой минерального сырья (нефелина) практически идентичны пирогенному аморфному диоксиду кремния, получаемому из реактивного сырья (фармацевтический препарат «Полисорб МП»). Кроме того, получаемые на основе переработки минерального сырья диоксиды кремния обладают повышенной, по сравнению с «Полисорбом МП» удельной внешней поверхностью (в 1.1-1.9 раза) и удельным объемом пор (в ~1.4 раза). Таким образом, способ получения аморфного диоксида кремния не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства их поверхностей и механизм сорбции азота, что подтверждается неизменными значениями как удельной емкости адсорбционного монослоя поверхности образцов SiO₂, так и величиной изменения энергии Гиббса (ΔG°) в процессе сорбции.

Список литературы

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка. 2003. 416 с.
2. Энтеросорбция: под ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий. 1991. 329 с.
3. Hamdani K., Cheng K.L. Adsorption of biochemically significant phosphates on silica // *Coll. and Surf.* 1992. Vol. 63. P. 29-31.
4. Harley J.D., Margolis J. Hemolytic activity of colloidal silica // *Nature*. 1961. Vol. 189. P. 1010-1011.
5. 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.

Проведенная оценка экономической эффективности производства АК показала, что себестоимость диоксидов кремния, полученных по разработанным технологиям, более чем в 2 раза ниже, чем у присутствующего на рынке пирогенного аморфного кремнезема.

Исходя из полученных физико-химических и структурно-поверхностных характеристик высокодисперсного аморфного диоксида кремния, получаемого из нефелинового концентрата, можно предположить, что его сорбционные свойства будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к энтеросорбентам. Для доказательства использования данного продукта в терапевтической практике необходимо проведение доклинических исследований по определению его биосовместимости и функциональной активности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

6. Пискун Р.П., Пентюк А.А., Серкова В.К., Полеся Т.Л., Савицкий Е.А. Enterosorbents in the treatment of atherosclerosis // *Eksp Klin Farmakole*. 1998. Т. 61, № 2. С. 69-74.
7. Меньшикова С.В., Кетова Г.Г., Попилов М.А. Малоизвестные свойства полисорба // *Токсикология*. 2018. № 1 (59). С. 32-34.
8. ОФС.1.2.3.0021.15. Определение адсорбционной активности энтеросорбентов.
9. Загузин А.С., Романенко А.В., Бухтиярова М.В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, Вып. 8. С. 1079-1090.
10. Кузнецов Т.Ф., Еременко С.И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогелевого типа // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76, № 3. С. 356-362.



11. Ukmar T., Planinsek O. Ordered Mesoporous Silicates as Matrices for Controlled Release of Drugs // *Acta Pharm.* 2010. Vol. 60. P. 373-385.
12. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 435-451.
13. Короткий Н.Г., Тихомиров Т.А., Таганов А.В., Короткий В.Н., Тихомиров А.А. Применение энтеросорбентов на основе сверхвысокодисперсного диоксида кремния в комплексной терапии атопического дерматита // *Клиническая дерматология и венерология.* 2016. № 5. С. 44-50.
14. Tieroshyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbwhite) efficacy in patients with acute diarrhea: Results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study // *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10. pp. 6344-6352.
15. Краснова Л.И., Баранова И.П., Дубиновская Е.В., Курмаева Д.Ю., Попилов М.А. Некоторые особенности терапии острых кишечных инфекций у взрослых и детей // *Инфекционные болезни: новости, мнения, обучение.* 2020. № 9(4). С. 92-97.
16. Жилиякова Е.Т., Новиков О.О., Бондарев А.В., Фролов Г.В. Определение технологических и адсорбционных показателей медицинских глин // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация.* 2013. № 18(161). С. 229-234.
17. Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата «Полисорб МП». Рег. номер PN001140/01.
18. Электронный ресурс: <https://sorbrate.evonik.com>. Дата обращения: 21.02.2022 г.
19. Электронный ресурс: <https://neochemical.ru/File/AEROSIL-product-overview-RU.pdf>. Дата обращения: 22.02.2022 г.
20. Пат. 2179527 РФ. Способ переработки силикатного сырья / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.
21. Пат. 2179153 РФ. Способ получения диоксида кремния / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
22. Грег С., Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry.* 2015. Vol. 87, Is. 9-10. P. 1051-1069.
24. Яковлева Н.В. Исследование характеристик пористости объемно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий // *Вопросы материаловедения.* 2013. № 1(73). С. 95-101.
25. Электронный ресурс: <https://www.kommersant.ru/doc/661877>; дата обращения 28.09.2022 г.
26. Электронный ресурс: <https://www.banki.ru/products/currency/cb/>; дата обращения 28.09.2022 г.
27. Электронный ресурс: <https://transchemical.ru/acid/sulfuric>; дата обращения 28.09.2022 г.
28. Меньшова В.П., Тобелко И.Л. Экономика химической промышленности. М.: Высшая школа. 1982. 303 с.
29. Электронный ресурс: <https://exportv.ru/zavod/dioksid-kremniya-ot-proizvoditelya.html>; дата обращения 28.09.2022 г.

References

1. Medicinskaja himija i klinicheskoe primenienie dioksida kremnija: pod red. A.A. Chujko. Kiev: Naukova dumka, 2003, 416 p. (In Russ.)
2. Jenterosorbciija: pod red. N.A. Beljakova. L.: Centr sorbcionnyh tehnologij, 1991. 329 p. (In Russ.)



3. Hamdani K., Cheng K.L. Adsorption of biochemically significant phosphates on silica. *Coll. and Surf.* 1992; 63: 29-31.
4. Harley J.D., Margolis J. Hemolytic activity of colloidal silica. *Nature.* 1961; 189: 1010-1011.
5. 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; 10: 46-48. (In Russ.)
6. Piskun R.P., Pentjuk A.A., Serkova V.K., Polesja T.L., Savickij E.A. Enterosorbents in the treatment of atherosclerosis. *Eksp Klin Farmakole.* 1998; 61(2): 69-74.
7. Men'shikova S.V., Ketova G.G., Popilov M.A. Little-known properties of Polisorb. *Toksikologija.* 2018; 1(59): 32-34. (In Russ.)
8. OFS.1.2.3.0021.15. Opredelenie adsorbционной активности jenterosorbentov. (In Russ.)
9. Zaguzin A.S., Romanenko A.V., Buhtijarova M.V. Sintez oksidov aljuminija s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi harakteristikami. *Zhurnal prikladnoj himii.* 2020; 93(8): 1079-1090. (In Russ.)
10. Kuznecov T.F., Eremenko S.I. Sintez mezoporistogo kremnezema ajerogel'nogo tipa. *Kolloidnyj zhurnal.* 2014; 76(3): 356-362. (In Russ.)
11. Ukmar T., Planinsek O. Ordered Mesoporous Silicates as Matrices for Controlled Release of Drugs. *Acta Pharm.* 2010; 60: 373-385. <https://doi.org/10.2478/v1007-010-0037-4>
12. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery. *Chem. Mater.* 2014; 26: 435-451. <https://doi.org/10.1021/cm402592t>
13. Korotkij N.G., Tihomirov T.A., Taganov A.V., Korotkij V.N., Tihomirov A.A. Primenenie jenterosorbentov na osnove sverhvyokodispersnogo dioksida kremnija v kompleksnoj terapii atopicheskogo dermatita. *Klinicheskaja dermatologija i venerologija.* 2016; 5: 44-50. (In Russ.)
14. Tiershyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbawhite) efficacy in patients with acute diarrhea: Results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study. *Scientific Reports.* 2020; 10: 6344-6352.
15. Krasnova L.I., Baranova I.P., Dubinovskaja E.V., Kurmaeva D.Ju., Popilov M.A. Nekotorye osobennosti terapii ostryh kishechnyh infekcij u vzroslyh i detej. *Infekcionnye bolezni: novosti, mnenija, obuchenie.* 2020; 9(4): 92-97. (In Russ.)
16. Zhiljakova E.T., Novikov O.O., Bondarev A.V., Frolov G.V. Opredelenie tehnologicheskikh i adsorbционных pokazatelej medicinskih glin. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Medicina. Farmacija.* 2013; 18(161): 229-234. (In Russ.)
17. Instrukcija po medicinskomu primeniju lekarstvennogo preparata «Polisorb MP». Reg. nomer RN001140/01. (In Russ.)
18. Jelektronnyj resurs: <https://corporate.evonik.com>. Accessed: 21.02.2022. (In Russ.)
19. Jelektronnyj resurs: <https://neochemical.ru/File/AEROSIL-product-overview-RU.pdf>. Accessed: 22.02.2022. (In Russ.)
20. Pat. 2179527 RF. Sposob pererabotki silikatnogo syr'ja / Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V.; opubl. 20.02.2002, Bjul. No 5. (In Russ.)
21. Pat. 2179153 RF. Sposob poluchenija dioksida kremnija / Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V.; opubl. 10.02.2002, Bjul. No 4. (In Russ.)
22. Greg S., Sing. Adsorbciya, udel'naja poverhnost', poristost'. Per. s angl. 2-e izd. Moscow, Mir Publ., 1984, 306 p. (In Russ.)
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and poresize distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015; 87(9-10): 1051-1069.



<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

24. Jakovleva N.V. Issledovanie harakteristik poristosti ob#emno-poristykh nanokatalizatorov na osnove oksida aljuminija i intermetallidov sistemy nikel'-aljuminij. *Voprosy materialovedenija*. 2013; No 1(73): 95-101. (In Russ.)

25. Jelektronnyj resurs: <https://www.kommersant.ru/doc/661877>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

26. Jelektronnyj resurs: <https://www.banki.ru/products/currency/cb/>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

27. Jelektronnyj resurs: <https://transchemical.ru/acid/sulfuric>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

28. Men'shova V.P., Tobelko I.L. *Jekonomika himicheskoj promyshlennosti*. M.: Vysshaja shkola. 1982. 303 p. (In Russ.)

29. Jelektronnyj resurs: <https://exportv.ru/zavod/dioksid-kremniya-ot-proizvoditelya.html>; Accessed: 28.09.2022. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Д.В. Майоров – к.т.н., старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

Ю.О. Веляев – к.т.н., доцент кафедры «Пищевые технологии и оборудование», Севастопольский государственный университет, Политехнический институт, Севастополь, Россия

D.V. Mayorov – PhD in Technology, senior research associate. Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russian Federation, e-mail: d.maiorov@ksc.ru

Yu.O. Velyaev – PhD in Technology, associate professor of the department "Food Technologies and Equipment", Sevastopol State University, Polytechnic Institute, Sevastopol, Russian Federation, e-mail: yovelyaev@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 20.04.2022; одобрена после рецензирования 04.10.2022; принята к публикации 16.11.2022.

The article was submitted 20.04.2022; approved after reviewing 04.10.2022; accepted for publication 16.11.2022.