

Научная статья
УДК 546.284-31:547.261
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА МЕТИЛИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЁМА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Юрий Олегович Веляев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

¹Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Аннотация

Представлены результаты исследований по синтезу метилированного кремнезёма на основе диоксида кремния, полученного при сернокислотной переработке нефелинового концентрата. С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеноэлементного анализа исследована поверхность метилированных двумя разными способами образцов кремнезёма, изучены структурно-поверхностные свойства этих образцов. Установлено, что модификация поверхности SiO₂ метил-радикалом позволяет гидрофобизировать его поверхность, а также придать сродство к неполярным органическим соединениям, что может быть использовано при создании мембранных фильтров для очистки воды.

Ключевые слова:

нефелин, диоксид кремния, модификация, гидрофобизация, метилирование

Для цитирования:

Веляев Ю. О., Майоров Д. В. Изучение возможности получения метилированного кремнезёма, полученного на основе сернокислотного разложения нефелинового концентрата // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 105–110. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016.

Original article

TO STUDY THE POSSIBILITY OF OBTAINING METHYLATED SILICA OBTAINED ON THE BASIS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE CONCENTRATE

Yuri O. Velyaev¹, Dmitriy V. Mayorov²

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

²I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

²d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

Abstract

The results of research on the synthesis of methylated silica based on silicon dioxide obtained by sulfuric acid processing of nepheline concentrate are presented. The surface of silica samples methylated in two different ways was studied using scanning electron microscopy and electron micro probe analyzer; the structural and surface properties of these samples were studied. It has been established that modification of the surface of SiO₂ with methyl radical makes it possible to hydrophobize its surface, as well as to impart affinity to nonpolar organic compounds, which can be used in the creation of membrane filters for water purification.

Keywords:

nepheline, silicon dioxide, modification, hydrophobization, methylation

For citation:

Velyaev Y. O., Mayorov D. V. To study the possibility of obtaining methylated silica obtained on the basis of sulfuric acid decomposition of nepheline concentrate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 105–110. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.016.

Введение

Одним из основных продуктов сернокислотного разложения нефелинового концентрата, является аморфный диоксид кремния, обладающий развитой удельной поверхностью и чистотой, сравнимой с чистотой кремнезёмов, получаемых из реактивного сырья [1]. Незначительные (до 0,03 %)

примеси оксида алюминия, а также в ещё меньших количествах оксиды натрия, калия и железа, практически не сказываются на целевых свойствах данного продукта и не снижают его ценности как сорбента. Вместе с тем модификация его поверхности с целью придания ей гидрофобных свойств с помощью неполярных углеводородных групп может существенно расширить сферу применения этого продукта.

Самой простой группой, которая может придать поверхности кремнезёма гидрофобные свойства и по своим пространственным характеристикам сопоставима с поверхностной гидроксогруппой, является метил-радикал ($-\text{CH}_3$). Она, в отличие от крупных длинноцепочечных модификаторов, практически не должна снижать удельную поверхность исходного кремнезёма, что может иногда происходить за счёт, по-видимому, стерических факторов. Кроме того, распределение такого поверхностного модификатора хорошо моделируется математически и даёт понимание дальнейших поверхностных процессов, что позволяет использовать метилированный кремнезём как модельную среду при сложных расчётах [2]. На сегодняшний день известны способы модификации поверхности реактивного кремнезёма с помощью метилового спирта. Однако использование в качестве исходного сырья диоксида кремния, получаемого из природного минерального алюмосиликатного сырья, позволит значительно повысить экономическую привлекательность конечного продукта, а именно метилированного кремнезёма, который может быть востребован в процессах очистки сточных и питьевых вод в качестве компонента при создании мембранного фильтра, реагентов для очистки, а также среды для сорбции белков, что особенно востребовано при моделировании процессов в пищевой промышленности [3, 4].

Целью данной работы было получение двумя различными способами образцов метилированного кремнезёма и изучение морфологии его поверхности и других физико-химических и структурно-поверхностных его свойств.

Экспериментальная часть и методы исследования

Для получения кремнезёма нефелиновый концентрат (НК) разлагали в течение 10 мин 15 %-й H_2SO_4 при её расходе 100 % от стехиометрического количества на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ с последующим отделением кремнезёмсодержащего раствора от нерастворимого минерального остатка фильтрацией на нутч-фильтре. Полученный раствор охлаждали до 12°C с целью отделения из него алюмокалиевых квасцов после их кристаллизации методом фильтрации. Затем из полученного кремнийсодержащего раствора ацетоном экстрагировали SiO_2 . Экстракцию проводили при объёмном отношении раствор:экстрагент = 3:1 в течение 30 мин в лабораторном экстракторе ПЭ-8110 фирмы «Экрос». По завершении процесса экстракт отделяли от маточного раствора с последующим его упариванием на песчаной бане до образования геля SiO_2 , который сушили при 105°C с последующей водной промывкой на фильтре до достижения значения рН промывки приблизительно 7. Отмытый кремнезём повторно сушили при 105°C до постоянной массы (образец 1).

Часть выделенного из НК кремнезёма подвергали метилированию через реакцию этерификации поверхностных гидроксильных групп. Для этого навеску SiO_2 помещали в реактор и заливали метанол (ТУ 2636-018-29483781-2015) (Ж:Т = 10:1). Реакционную массу перемешивали при температуре 80°C в течение 5 ч, после чего осадок метилированного кремнезёма от жидкой фазы отделяли фильтрованием. Полученный образец SiO_2 сушили при температуре 50°C до постоянной массы (образец 2).

Для получения образца 3 навеску исходного кремнезёма (образец 1) репульпировали в течение 2 мин в десятикратном избытке смеси диметилсульфоксида (ДМСО) (ТУ 6-09-3818-89) и метанольного раствора тетраметиламмония гидроксида (CAS: 75-59-2), взятых в массовом соотношении 1:1, после чего в полученную суспензию при перемешивании добавляли йодметан (CAS: 74-88-4) в массовом соотношении йодметан:кремнезём = 1:1,5. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин, после чего к ней добавляли равное по объёму диметилсульфоксида количество

гексана (ТУ 2631-158-44493179-13) и дополнительно перемешивали в течение 5 мин. Полученную суспензию разделяли на центрифуге. Осадок, содержащий метилированный кремнезём, промывали этанолом (рег. № ЛС-002430) и сушили при температуре 50 °С.

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью микроскопа Phenom ProX. Работы проводились в ЦКП «Перспективные технологии и материалы» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Полученные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в области 4000–400 см⁻¹ (спектральное разрешение 2 см⁻¹; 16 сканов). ИК-спектр образцов снимали в таблетке KBr. Для работы с ИК-спектрометром ФСМ-2201 использовали программу FSPEC 4.3.0.7 (ООО «Инфраспек», Россия). Работы проводились в Политехническом институте ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Результаты исследований

Данные исследования образцов кремнезёма методом растровой электронной микроскопии представлены на рис. 1. Как видно, при модификации морфология частиц исходного образца SiO₂ заметно не изменяется. Частицы образцов 2 и 3 состоят из бесформенных агломератов более мелких частиц микронных размеров, однако поверхности модифицированных образцов более однородны, при этом на поверхности образца 3 заметны остатки использованных при модификации реагентов.

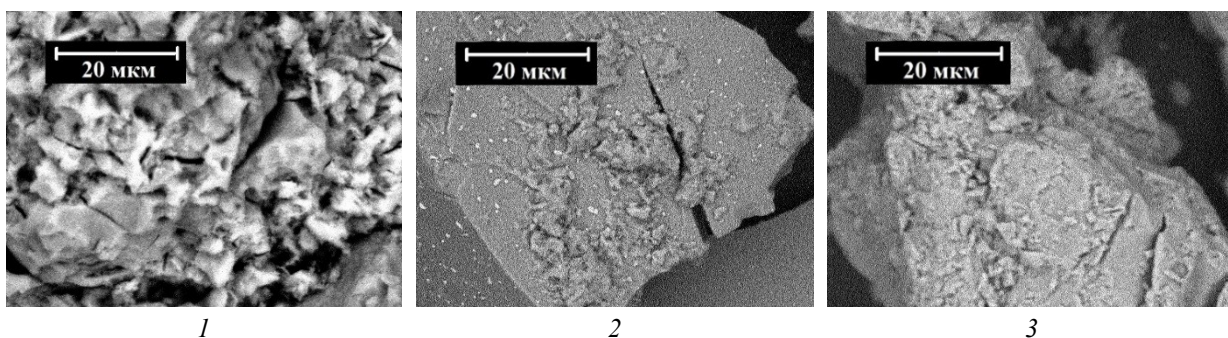


Рис. 1. Морфология образцов кремнезёма:

1 — исходный; 2 — метилированный метанолом; 3 — метилированный йодметаном

Данные РСМА исходного и модифицированных образцов кремнезёма

Элемент	Содержание, мас. %		
	образец 1	образец 2	образец 3
O	72,15	71,00	53,62
Si	26,59	28,27	31,48
C	1,25	0,73	11,05
S	—	—	1,95

О том, что в представленных процессах происходит взаимодействие реагентов с поверхностью кремнезёма, могут косвенно свидетельствовать представленные в таблице данные РСМА. Распределение ключевых атомов кислорода и кремния между образцами 1 и 2 практически не отличается, при этом количество углерода, который должен входить в модификационные группы, на поверхности образца 2 почти в два раза меньше, чем на образце 1. Однако в данном случае следует учитывать особенность данного метода изучения образцов,

заключающуюся в том, что исследование проводится на углеродной подложке и её фоновое влияние может быть достаточно большим в вакууме, который создаётся в камере, где располагается образец. Поэтому регистрируемые колебания значений ($\pm 0,5$ %) могут быть следствием погрешности,

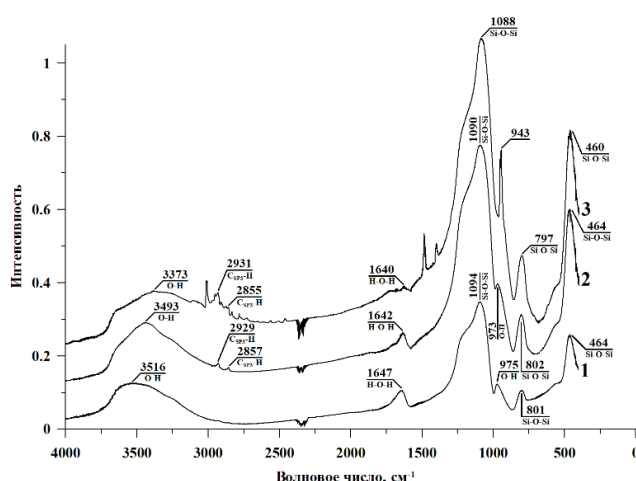


Рис. 2. ИК-спектры образцов кремнезёма:
1 — исходный; 2 и 3 — метилированные
метанолом и йодметаном

обусловленной наличием в камере большого количества углеродного скотча, находящегося под образцом, при этом массовая доля атомов углерода, входящих в группу, которой модифицировалась поверхность кремнезёма, достаточно мала и может не давать чёткого отклика в общем углеродном фоне. Если спектр образца 3 сравнивать с рентгеноэлементными спектрами образцов 1 и 2, то он имеет ряд существенных отличий: в нём регистрируется спектральный отклик атома серы, который может быть обусловлен сорбцией поверхностью кремнезёма химическим или физико-химическим способом молекул ДМСО, который был использован при модификации исходного кремнезёма. Десятикратное увеличение массовой доли атомов углерода в составе данного образца и значительное

перераспределение массовых долей кремния и кислорода в меньшую сторону по отношению к исходному образцу свидетельствует об однозначном взаимодействии поверхности SiO_2 с реагентами, однако природу этого взаимодействия данным методом исследования установить невозможно. Говорить об успешной модификации через образование целевых химических связей между кремнием и углеродом через простоеэфирную группу в данном случае некорректно, поэтому исследование структуры модифицированных кремнезёмов было дополнено ИК-спектрами (рис. 2).

На представленных ИК-спектрах присутствуют полосы, характерные для аморфного кремнезёма: 1094, 801 и 464 см^{-1} (образец 1), 1090, 802 и 464 см^{-1} (образец 2), 1088, 797 и 460 см^{-1} (образец 3). Полосы интервалов колебаний 1088–1094 и 797–802 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si, 452–472 см^{-1} — деформационным колебаниям связей Si-O-Si [5]. Полосы поглощения 973 (образец 2) и 975 см^{-1} (образец 1), согласно литературным данным, относятся к деформационным колебаниям связей Si-OH. Для образца 3 эти колебания, по-видимому, перекрываются более сильной линией 943 см^{-1} , которая больше имеет отношение к валентным колебаниям S=O группы, входящей в состав ДМСО, что также фиксируется методом РСМА и показано выше в таблице. Для образца 3 характерен ряд пиков, не относящихся кремнезёму и прививаемой группе, что говорит либо о неполном удалении непрореагировавших реагентов из продукта реакции, либо о том, что имеет место адсорбционное взаимодействие с реагентами или молекулами растворителя, ввиду чего они не удаляются проведённой промывкой. Стоит отметить, что данные характеристические колебания для метилированных образцов значительно слабее выражены, чем у исходного кремнезёма, это может также косвенно служить подтверждением того, что по определённому количеству подобных поверхностных групп прошла реакция модификации. Полосы в районе 1634–1640 и 3441–3460 см^{-1} принадлежат деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды [6]. На ИК-спектре образца 2 и 3 появляются отсутствующие для образца 1 характеристические пики с волновым числом в области 2855–2931 см^{-1} . Их можно идентифицировать как валентные колебания метильных групп ($-\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), которыми была модифицирована поверхность кремнезёма [3]. Пики при 2360 см^{-1} являются следствием поглощения электромагнитных волн углекислым газом воздуха [7] и не относятся к исследуемому веществу.

Выводы

В ходе проведения исследований показана возможность метилирования поверхности кремнезёма, полученного при сернокислотной переработке нефелинового концентрата. Приводится методика с использованием в качестве реагента метилового спирта, при этом реакция проводится при повышенной температуре (80 °C) и достаточно большой длительности (5 ч), что не является жёсткими условиями для подобных процессов. Также предложен способ метилирования через промежуточное омыление кремнезёмной подложки основанием в сильно основной среде с последующим алкилированием с использованием галогенпроизводного алкана (йодметана).

Успешность модификации поверхности SiO_2 доказана методом растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Показано, что морфология поверхности полученных продуктов практически не меняется в сравнении с исходным кремнезёмом, однако отмечается изменение соотношений массовых долей, входящих в состав SiO_2 элементов, а также фиксируются характеристические линии, характерные для модификантов и некоторых других соединений, участвующих в реакции модификации. Методом ИК-спектроскопии показано появление связей, характерных для углеводородов в спектре кремнезёма, с одновременным снижением интенсивности характеристического пика, присущего поверхностным гидроксильным группам кремнезёма, что в совокупности может говорить об успешной модификации поверхности через эти группы.

Получаемые гидрофобизированный кремнезём может быть использован в мембранных фильтрах при очистке сточных и питьевых вод, в том числе в качестве альтернативы подобным материалам, получаемым на основе реактивного сырья.

Список источников

1. Maiorov D., Velyaev Yu. Structural and surface properties of silicon dioxides obtained by extraction from sulfuric acid solutions of nepheline decomposition // *Materials Science Forum*. 2022. Vol. 1052. P. 116–121.
2. Atomistic models of hydroxylated, ethoxylated and methylated silica surfaces and nitrogen adsorption isotherms: a molecular dynamics approach / S. Khanniche [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 250. P. 158–169.
3. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO_2 membranes and application to nanofiltration of hexane solutions / T. Tsuru [et al.] // *J. Membrane Sci.* 2011. Vol. 384. P. 149–156.
4. Karlsson C. A.-C., Wahlgren M. C., Triffigrdh A. C. Time and temperature aspects of β -lactoglobulin removal from methylated silica surfaces by sodium dodecyl sulphate // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 1996. Vol. 6. P. 317–328.
5. Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов / О. В. Артамонова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 16, № 2. 2014. С. 152–162.
6. Absorption of water molecules on the surface of stereocomplex-crystal spherulites of polylactides: An in-situ FT-IR spectroscopy investigation / T. Kokuzawa [et al.] // *Polymer*. 2024. Vol. 298. P. 126922.
7. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пособие / Т. Н. Носенко [и др.]. СПб.: ИТМО, 2021. 173 с.

References

1. Maiorov D., Velyaev Yu. Structural and surface properties of silicon dioxides obtained by extraction from sulfuric acid solutions of nepheline decomposition. *Materials Science Forum*, 2022, Vol. 1052, pp. 116–121.
2. Khanniche S., Mathieu D., Pereira F., Hairault L. Atomistic models of hydroxylated, ethoxylated and methylated silica surfaces and nitrogen adsorption isotherms: a molecular dynamics approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, Vol. 250, pp. 158–169.

3. Tsuru T., Nakasuji T., Oka M., Kanezashi M., Yoshioka T. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO₂ membranes and application to nanofiltration of hexane solutions. *Journal of Membrane Science*, 2011, Vol. 384, pp. 149–156.
4. Karlsson C. A.-C., Wahlgren M. C., Triffigrdh A. C. Time and temperature aspects of β -lactoglobulin removal from methylated silica surfaces by sodium dodecyl sulphate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1996, Vol. 6, pp. 317–328.
5. Artamonova O. V., Sergutkina O. R., Ostankova I. V., Shvedova M. A. Sintez nanodispersnogo modifikatora na osnove SiO₂ dlya cementnyh kompozitov [Synthesis of a nanodisperse modifier based on SiO₂ for cement composites]. *Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy* [Condensed media and interphase boundaries], 2014, Vol. 16, No. 2, pp. 152–162. (In Russ.).
6. Kokuzawa T., Hirabayashi S., Ikemoto Y., Park J., Ikura R., Takashima Y., Higuchi Y., Matsuba G. Absorption of water molecules on the surface of stereocomplex-crystal spherulites of polylactides: An in-situ FT-IR spectroscopy investigation. *Polymer*, 2024, Vol. 298, pp. 126922.
7. Nosenko T. N., Sitnikova V. E., Strel'nikova I. E., Fokina M. I. *Praktikum po kolebatel'noj spektroskopii* [Workshop on vibrational spectroscopy], Saint Petersburg, Universitet ITMO, 2021, 173 p.

Информация об авторах

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Д. В. Майоров — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

Y. O. Velyaev — PhD (Engineering), Senior Researcher;
D. V. Mayorov — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.