

Научная статья
УДК 661.183.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031

ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

**Ольга Александровна Тимошчик¹, Елена Анатольевна Белогурова², Вера Владимировна Тюкавкина³,
Наталья Станиславовна Арешина⁴, Александр Георгиевич Касиков⁵, Александр Михайлович Калинин⁶,
Евгений Минбалиевич Салахов⁷, Евгений Александрович Курбатов⁸**

^{1–6}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

^{7, 8}Акционерное общество «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>

²e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

³v.tiukavkina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

⁴n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>

⁵a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁶a.kalinkin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

⁸sn@kolagmk.ru

Аннотация

Рассмотрены возможные области применения диоксида кремния, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК». Показана возможность применения кремнезема в строительной индустрии в качестве добавки в цементы и в качестве сорбента для сорбции ниобия.

Ключевые слова:

диоксид кремния, цемент, силикатные добавки, прочность, сорбция, модификация поверхности, ниобий

Для цитирования:

Тимошчик О. А., Белогурова Е. А., Тюкавкина В. В., Арешина Н. С., Касиков А. Г., Калинин А. М., Салахов Е. М., Курбатов Е. А. Применение аморфного кремнезема, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031.

Original article

APPLICATION OF AMORPHOUS SILICA OBTAINED FROM METALLURGICAL SLAGS OF JSC “KOLA MMC”

**Olga A. Timoshchik¹, Elena A. Belogurova², Vera V. Tyukavkina³, Natalia S. Areshina⁴,
Alexander G. Kasikov⁵, Alexander M. Kalinkin⁶, Evgeny M. Salakhov⁷, Evgeny A. Kurbatov⁸**

^{1–6}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{7, 8}Join Stock Company “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>

²e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>

³v.tiukavkina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>

⁴n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>

⁵a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>

⁶a.kalinkin@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>

⁸sn@kolagmk.ru

Abstract

Possible applications of silicon dioxide obtained from metallurgical slags of JSC “Kola MMC” are considered. The possibility of using silica in the construction industry as an additive to cements and as a sorbent for sorption of niobium is shown.

Keywords:

silica, cement, silicate additives, strength, sorption, surface modification, niobium

For citation:

Timoshchik O. A., Belogurova E. A., Tyukavkina V. V., Areshina N. S., Kasikov A. G., Kalinkin A. M., Salakhov E. M., Kurbatov E. A. Application of amorphous silica obtained from metallurgical slags of JSC “Kola MMC” // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.031.

Введение

Диоксид кремния находит широкое применение в различных областях промышленности. Чаще всего его используют в строительной индустрии. Это объяснимо тем, что кремнезем улучшает свойства строительных композитов и материалов. Добавка диоксида кремния в цемент способствует ускорению процесса гидратации силикатов кальция и обеспечивает формирование более плотной микроструктуры. К другим преимуществам можно отнести то, что кварцевый песок, который обычно используют, имеет более крупные зерна в сравнении с кремнеземом. Добавка кремнезема в цемент снижает его стоимость [1].

Широкое применение диоксид кремния находит в сорбции [2–5]. Модифицированные и чистые порошки используются для сорбции ионов различных металлов и органических веществ. Преимущества диоксида кремния заключаются в том, что он не является токсичным, легкодоступен и распространен.

Одним из распространенных источников кремнезема являются металлургические отходы, к которым относятся металлургические шлаки. Этот вид техногенных отходов содержит в себе тяжелые металлы, которые со временем вымываются в окружающую среду, нанося ей вред. Переработка металлургических шлаков не является эффективной без выделения ценных компонентов, к которым относится диоксид кремния.

Цель работы заключается в возможности применения, полученного из металлургических шлаков АО «Кольская ГМК», диоксида кремния в качестве добавки в цементы и сорбента.

Результаты исследований

Диоксид кремния получен из металлургических шлаков АО «Кольской ГМК» в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. Исследовались текстурные характеристики и химический состав образцов (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Состав полученного диоксида кремния

SiO ₂	Fe	Ca	Mg	Cu	Ni	S	Ti
93,1	1,7	0,26	0,25	0,005	0,004	3,1	0,015

Таблица 2

Текстурные характеристики диоксида кремния

$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{пор}$, нм
799,2	0,558	2,68

Как видно из табл. 2, образец имеет развитую удельную поверхность, образец является мезопористым, поскольку размер пор находится в диапазоне 2–50 нм [7].

Полученный порошок диоксида кремния был изучен ИК-спектрометрическим методом (рис. 1). В области 3443 см⁻¹ проявляются колебания различных силанольных групп наряду с валентными колебаниями адсорбированной воды. Сигнал в области 1639 см⁻¹ относится к колебаниям адсорбированной воды. Полоса поглощения с сигналом 1097 см⁻¹ связана с продольными, поперечными и смешанными колебаниями Si-O-Si-связей. Пик поглощения в области 965 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Si-OH. Полосы в интервалах 799, 587 и 468 см⁻¹ соответствуют валентным асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si-O-Si и валентным симметричным колебаниям Si-O-Si.

Исследование диоксида кремния в качестве добавки в цемент проводилось на образцах размерами 2 × 2 × 2 см, которые твердели при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 90–95 %. По причине высокой удельной поверхности диоксида кремния перед введением его добавки в цемент порошок подвергали ультразвуковому диспергированию. При изучении рассматривалось количество добавки 0,1–1,0 мас. %. В табл. 3 представлены результаты исследования добавки SiO₂ на прочность при сжатии цементного камня.

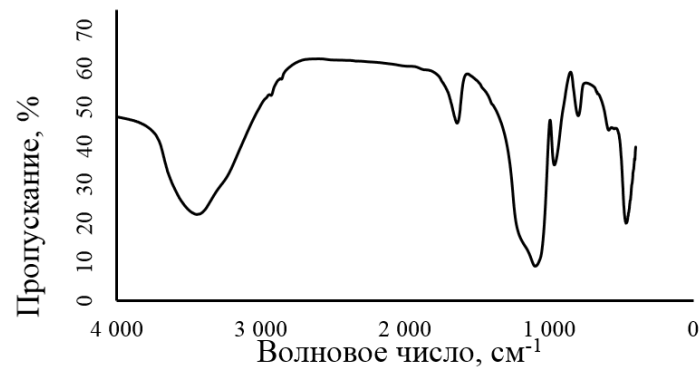


Рис. 1. ИК-спектр полученного образца диоксида кремния

Таблица 3

Влияние количества добавки диоксида кремния на прочность при сжатии цементного камня в зависимости от времени твердения

Кол-во добавка, мас. %	ПАВ, %	В/Ц	Прочность при сжатии через ... сут твердения, МПа			
			3	28	90	180
–	–	0,26	54,9	95,4	101,3	112,6
0,1	0,037	0,28	56,9	106,0	109,3	113,1
0,5	0,037	0,28	55,2	106,5	116,4	135,5
1,0	0,037	0,30	54,3	92,0	116,8	–

Как видно из табл. 3, добавка 0,5 % увеличивает прочность цемента на 20,3 % через 180 сут, в то время как 0,1 % на 11,1 % превышает прочность контрольного образца через 28 сут, а затем разница идет на спад (до 0,4 % на 180 сут). Во многих других исследованиях требуется больше добавки диоксида кремния, и при этом достигаются меньшие значения прочности [8–10].

Использование диоксида кремния в качестве сорбента широко распространено во всем мире [3–5]. Возможность модифицирования различными органическими и неорганическими реагентами делает его крайне востребованным в процессе сорбции. Кроме того, это позволяет улучшить сорбционные свойства.

Выделение ниобия из растворов необходимо проводить, поскольку данный элемент находит применение в производстве сталей, ракетостроении, атомной энергетике, радиотехнике и электронике, для производства космической и воздушной техники, а также в химическом производстве. Одним из известных источников ниобия являются титансодержащие руды [11]. Сорбция ниобия является наиболее предпочтительным методом в сравнении с экстракцией и осаждением. Сорбцию ниобия рассматривали на образцах диоксида кремния, выделенных из металлургических шлаков. В литературе для сорбции ниобия часто используют ионообменные смолы [11–13].

Сорбцию ниобия на диоксиде кремния проводили из модельного раствора, содержащего 0,1 г/л ниобия и 40 г/л серной кислоты. Процесс сорбции осуществлялся при следующих условиях: Т:Ж = 1:30, $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$. В табл. 4 представлены результаты сорбции ниобия. Как видно, при сорбции ниобия на диоксиде кремния, модифицированном ТОФО (триоктилфосфин оксид), достигаются высокие показатели извлечения. Также стоит отметить, что чистый диоксид кремния имеет более высокие показатели по извлечению ниобия относительно модифицированного ТАА (триалкиламин).

Таблица 4

Извлечение ниобия сорбентами на основе диоксида кремния

Сорбент	Извлечение, %
SiO ₂	61
SiO ₂ + ТАА, SO ₄ ²⁻	43
SiO ₂ + ТОФО	>98

Выводы

Полученные в результате переработки металлургических шлаков АО «Кольская ГМК» диоксиды кремния могут быть использованы в качестве добавки в цементы. При использовании 0,5 % добавки прочность цементного камня увеличивается на 20 %. При изучении сорбции ниобия установлено, что необходимо проводить модифицирование поверхности диоксида кремния ТОФО для достижения высоких степеней извлечения (98 %). Модифицирование ТАА при этом не позволяет достигнуть высоких степеней извлечения (43 %).

Список источников

1. Пермякова М. Б., Воронин К. М., Трубкин И. С., Ильин А. Н., Краснова Т. В. Влияние добавки микрокремнезема на удобоукладываемость и плотность равно подвижных бетонных смесей и прочность бетона // Международный научно-исследовательский журнал. 2023. № 3(129). <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.41>.
2. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk // International Journal of Science and Research, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
3. Тимошик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г., Брюханова М. В. Сорбция ванадия (V) и никеля (II) на аморфных кремнеземах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 253–260. doi:10.37614/2307-5252.2021.2.5.051.
4. Timoshchik O. A., Batueva T. D., Belogurova E. A., Kasikov A. G. Adsorption of vanadium (V) on amorphous and modified silica // Water. 2024. Vol. 16. No 24. 3628. doi: 10.3390/w16243628.
5. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica / Qiao-yu Song [et al.] // Water Air Soil Pollut. 2020. Vol. 231. 460. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.
6. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. Deep processing of dump slag from the copper-nickel industry // Metals. 2023. Vol. 13. No 7. 1265. doi: 10.3390/met13071265.
7. Астрова Е. В., Воронков В. Б., Нащекин А. В., Парфеньева А. В., Ложкина Д. А., Томкович М. В., Кукушкина Ю. А. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. Вып. 4. С. 540–549. doi: 10.21883/000000000000.
8. Способ приготовления бетонной смеси: пат. 2806358 Рос. Федерация. № 2022121385; заявл. 05.08.2022; опубл. 31.10.2023, Бюл. №31. 10 с.
9. Ткач Е. В., Темирганов Р. И., Ткач С. А. Комплексное исследование модифицированного бетона на основе активированного микрокремнезема совместно с микроармирующим волокном для повышения эксплуатационных характеристик // Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 5. С. 215–226.
10. Fan C., Zheng Y., Zhang S., Guo P., Ma J. Study on bonding properties and constitutive model of steel bar and nano-SiO₂ reinforced recycled aggregate concrete // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 449. 138411. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138411>.
11. Байгенженов О. С., Тойшыбек А. М., Хабиев А. Т., Алтмышбаева А. Ж., Дагубаева А. Т. Извлечение ниобия из отходов титанового производства с помощью катионообменных сорбентов // Complex Use of Mineral Resources. 2021. Vol. 3. doi: 10.31643/2021/6445.33.
12. Рычков В. Н., Цевин А. П. Ионные равновесия в смешанных сульфатно-фторидных растворах и поведение ионов редких металлов при сорбции из них аминокарбоксильными амфолитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 425–441.
13. Способ извлечения ниобия из фторсодержащего водного раствора: пат. 2421531 Рос. Федерация. № 2010103250/02; заявл. 01.02.2010; опубл. 20.06.2011, Бюл. №17. 7 с.

References

1. Permyakova M. B., Voronin K. M., Trubkin I. S., Il'in A. N., Krasnova T. V. Vliyanie dobavki mikrokremnezema na udoboukladyvaemost' i plotnost' ravno podviznykh betonnykh smesei i prochnost' betona. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal*, 2023, No 3(129). (In Russ.) <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.41>
2. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk. *International Journal of Science and Research*, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
3. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G., Bryukhanova M. V. Sorbtsiya vanadiya (V) i nikelya (II) na amorfnykh kremnezemakh // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie*. Series 5, 2021, Vol. 11, No 2, pp. 253–260. doi:10.37614/2307-5252.2021.2.5.051
4. Timoshchik O. A., Batueva T. D., Belogurova E. A., Kasikov A. G. Adsorption of vanadium (V) on amorphous and modified silica. *Water*, 2024, Vol. 16, No 24, 3628. doi: 10.3390/w16243628
5. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica / Qiao-yu Song [et al.] // *Water Air Soil Pollut*, 2020, Vol. 231, 460. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.

6. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Semushin V. V. Deep processing of dump slag from the copper-nickel industry. *Metals*, 2023, Vol. 13, No 7, 1265. doi: 10.3390/met13071265
7. Astrova E. V., Voronkov V. B., Nashchekin A. V., Parfen'eva A. V., Lozhkina D. A., Tomkovich M. V., Kukushkina Yu. A. Poluchenie poristogo kremniya putem spekaniya nanoporoshka. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2019, Vol. 53, Ser. 4, pp. 540–549. (In Russ.) doi: 10.21883/00000000000
8. *Sposob prigotovleniya betonnoj smesi*: patent 2806358 Rossijskaya. Federaciya. № 2022121385; yayavl. 05.08.2022; opubl. 31.10.2023, Bul. № 31. 10 s.
9. Tkach E. V., Temirkanov R. I., Tkach S. A. Kompleksnoe issledovanie modificirovannogo betona na osnove aktivirovannogo mikrokremnezema sovmestno s mikroarmiruyushchim voloknom dlya povysheniya ekpluatatsionnykh harakteristik. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo un-ta. Inzhiniring georesursov*, 2021, Vol. 332, No 5, pp. 215–226. (In Russ.)
10. Fan C., Zheng Y., Zhang S., Guo P., Ma J. Study on bonding properties and constitutive model of steel bar and nano-SiO₂ reinforced recycled aggregate concrete // *Construction and Building Materials*, 2024, Vol. 449, 138411. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138411>
11. Baigenzhenov O. S., Toishybek A. M., Khabiyev A. T., Aimbetova I. O., Dagubayeva A. T. Izvlechenie niobiya iz othodov titanovogo proizvodstva s pomoshch'yu kationoobmennyykh sorbentov. *Complex Use of Mineral Resources*. 2021. Vol. 3. doi: 10.31643/2021/6445.33
12. Rychkov V. N., Cevin A. P. Ionnye ravnovesiya v smeshannykh sul'fatno-floridnykh rastvorah i povedenie ionov redkih metallov pri sorbcii iz nih aminokarboksil'nymi amfolitami. *Sorbcionnye i hromatograficheskie process*, 2005, Vol. 5. Iss. 3. pp. 425–441.
13. *Sposob izvlecheniya niobiya iz florsoderzhashchego vodnogo rastvora*: patent 2421531 Rossijskaya Federaciya. № 2010103250/02; yayavl. 01.02.2010; opubl. 20.06.2011, Bul. №17. 7 s.

Информация об авторах

О. А. Тимошик — инженер-исследователь;
Е. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. М. Калинин — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. М. Салахов — главный менеджер отдела экологического контроля, мониторинга и отчетности центра экологической безопасности;
Е. А. Курбатов — начальник управления экологической безопасности.

Information about the authors

O. A. Timoshchik — Research Engineer;
E. A. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
N. S. Areshina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher;
E. M. Salakhov — Chief Manager of the Environmental Control, Monitoring and Reporting Department of the Environmental Safety Center;
E. A. Kurbatov — Head of the Environmental Safety Department of JSC “Kola MMC”.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.