

УДК 546.05
DOI: 10.7868/S3034558825060046

Оригинальная статья / Original Article

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА “БЕЛОЙ САЖИ” ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Г. Ф. Крысенко¹, П. С. Гордиенко¹, С. Б. Ярусова^{1, 2, *}, А. Е. Панасенко¹,
Е. И. Войт¹, И. Ю. Буравлев³, А. А. Буравлева³

¹Институт химии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока,
159, Владивосток, 690022 Российская Федерация

²Владивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Российская Федерация

³Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Российская Федерация

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Аннотация. Изучена возможность получения аморфного диоксида кремния (“белой сажи”) при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидродифторидом аммония NH_4HF_2 . Установлены элементный, фазовый, гранулометрический состав, морфология полученного соединения. Исследованы сорбционные свойства катионного органического красителя – метиленового синего (МС). Получена и проанализирована с помощью моделей химической кинетики кинетическая кривая сорбции МС при температуре 20°C.

Ключевые слова: борогипс, диоксид кремния, белая сажа, гидродифторид аммония, метиленовый синий, сорбция, кинетика

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2025-0002, тема 2).

Благодарность. Элементный и рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН. Анализ распределения частиц исследуемых материалов по размеру выполнен в Центре компетенций в области испытаний материалов ДВФУ.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Ссылка для цитирования: Крысенко Г.Ф., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Войт Е.И., Буравлев И.Ю., Буравлева А.А. Получение и сорбционные свойства “белой сажи” из отходов борного производства // Неорганические материалы / Inorganic Materials. 2025. Том 61. № 11–12. С. 712–720. <https://doi.org/10.7868/S3034558825060046>

УДК 546.05

DOI: 10.7868/S3034558825060046

Оригинальная статья / Original Article

Production and Sorption Properties of “White Soot” From Boron Production Waste

G. F. Krysenko¹, P. S. Gordienko¹, S. B. Yarusov^{1, 2, *}, A. E. Panasenko¹,
E. I. Voit¹, I. Y. Buravlev³, A. A. Buravleva³

¹Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russian Federation

²Vladivostok State University, Vladivostok, 690014 Russian Federation

³Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russian Federation

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Abstract. The possibility of obtaining amorphous silicon dioxide (“white soot”) has been studied during the treatment of boric acid (borogypsum) production waste with ammonium hydrodifluoride NH₄HF₂. The elemental, phase, and granulometric composition and morphology of the resulting compound have been established. The sorption properties of a cationic organic dye, methylene blue (MS), have been studied. The kinetic curve of sorption MS at a temperature of 20°C was obtained and analyzed using chemical kinetics models.

Keywords: borogypsum, silicon dioxide, white carbon black, ammonium hydrodifluoride, methylene blue, sorption, kinetics

Funding. The research was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (FWFN(0205)-2025-0002, topic 2).

Conflict of interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgments The elemental and X-ray phase analysis was performed on the equipment of the Far Eastern Center for Structural Studies of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. The particle size distribution of the studied materials was analyzed at the FEFU Center of Competence in the field of testing Materials.

For Citation: Krysenko G.F., Gordienko P.S., Yarusov S.B., Panasenko A.E., Voit E.I., Buravlev I.Y., Buravleva A.A. Production and sorption properties of “white soot” from boron production waste. *Neorganicheskie Materialy / Inorganic Materials*. 2025, vol. 61, no. 11–12, pp. 712–720. (In Russ.)
<https://doi.org/10.7868/S3034558825060046>

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный кремнезем $m\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ (“белая сажа”) широко применяется в качестве адсорбента как активный минеральный наполнитель в лакокрасочных композициях, резинотехнической, полимерной, строительной и других отраслях промышленности. Источником получения “белой сажи” являются различные виды минерального сырья и отходы его переработки [1–4]. Примером таких отходов может служить борсодержащее сырье и отходы его переработки в виде борогипса [5–11]. Предлагаются различные технологические схемы переработки борогипса, в том числе с получением “белой сажи”, в которых используются флотационные реагенты, а также неорганические кислоты.

Известен способ переработки борогипса [6], включающий его репульпацию, извлечение дигидрата сульфата кальция в пенный продукт флотацией с применением флотационных реагентов, обезвоживание гипса до полугидрата сульфата кальция, его сушку и измельчение. Кроме сульфата кальция, в данной работе в результате флотационного разделения шлама получили камерный продукт с содержанием диоксида кремния $\text{SiO}_2 > 75\%$, который было предложено выщелачивать растворами азотной кислоты для получения диоксида кремния высокой чистоты [7].

Авторами [8, 9] предложена технологическая схема переработки борогипса, включающая одну операцию обратной флотации с использованием для данного типа сырья реагента-собирателя – олеилсарказината натрия (торговое название перластан ON-60, химический состав $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COONa}$). Установлены рациональные режимные параметры обогащения, позволяющие исключить образование техногенных отходов и получить два готовых продукта (гипсовый и кремниевый). Показатель извлечения кремния увеличен на 30.46%, содержания диоксида кремния достаточно для дальнейшего передела продукта в “белую сажу”.

Авторами [11] предложен способ получения “белой сажи” путем смешивания борогипса с флюоритовым концентратом в соотношении 1 : 2 с последующей обработкой серной кислотой при нагревании до температуры 150–200°C до образования пульпы. Выделяющийся в ходе реакции SiF_4 улавливают в скрубберах раствором фторида аммония с образованием комплексной водорастворимой соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, которую гидролизуют 25%-ным раствором амиака при pH 9 с осаждением аморфного кремнезема. После отделения на фильтрах получают SiO_2 и раствор фторида аммония, который может быть использован в технологическом цикле. Чистота кремнезема зависит от чистоты и степени отмычки от фонового раствора фторида аммония. Выделенный сульфат кальция используется для получения CaF_2 путем реакции с раствором фторида аммония в целях его возврата в технологическую линию. Полученный фильтрат упаривается для получения аммонийного удобрения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В предлагаемом способе переработки отходов основные реагенты являются возвратными.

Все предлагаемые варианты требуют тщательного анализа как с технологической, так и с экономической позиции.

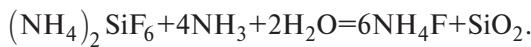
Цель данной работы – изучение возможности получения “белой сажи” при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидродифторидом аммония NH_4HF_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение “белой сажи”. Для проведения исследования борогипс (с содержанием основных компонентов, мас. %: SiO_2 – 26–28, CaO – 26–28, SO_4^{2-} – 38–40, Fe_2O_3 – 1.8–2, Al_2O_3 – 0.6–0.8, B_2O_3 – 0.7–1.2, MnO – 0.2, MgO – 0.1–0.2) смешивали с гидродифторидом аммония квалификации “х. ч.”. Полученную смесь нагревали в муфельной печи до температуры 180°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 ч. Затем проводили водное выщелачивание полученного профторированного продукта при $T : J = 1 : 5$ с последующим отделением нерастворимого осадка от раствора фильтрованием через фильтр “синяя лента” [12].

Профторированный гидродифторидом аммония борогипс, по данным рентгенофазового анализа (РФА), является смесью комплексной фтораммониевой соли кремния $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и флюорита CaF_2 . Таким образом, нерастворимый продукт выщелачивания, представляющий собой CaF_2 , может быть использован как высококачественный плавикошпатовый концентрат для сварочных материалов.

К фильтрату, полученному при выщелачивании профторированного продукта, медленно, по каплям, при постоянном перемешивании приливали раствор амиака. Раствор мутнеет и постепенно образуется гель (далее – SiO_2 (раствор)), который при стоянии уплотняется. Взаимодействие может быть описано следующим уравнением:



Полученный осадок, представляющий собой прозрачную гелеобразную массу, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 70°C.

Для очистки полученных образцов аморфного диоксида кремния от примеси железа использовали метод возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (температура возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ равна 319°C [13]). Для этого после окончания процесса фторирования борогипса гидродифторидом аммония при температуре 180°C температуру электропечи поднимали до 350°C и выдерживали в течение 2 ч. В этих условиях при проведении процесса фторирования в помещенной в электропечь никелевой трубке, один конец которой с образцом нагревали, а другой использовали в качестве конденсатора летучих продуктов, в конденсаторе сублимируется

порошок белого цвета, который, согласно данным РФА, представляет собой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Затем собранный возгон растворяли в дистиллированной воде и раствором аммиака осаждали аморфный диоксид кремния (далее – SiO_2 (возгон)).

Методы анализа. Дифрактограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. РФА проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для количественного определения элементного состава образца применен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбтометр-М” (Россия).

ИК-спектры образцов снимали в области 400–4000 cm^{-1} с использованием фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре. Для регистрации ИК-спектров образцы смешивали с вазелиновым маслом и полученную суспензию наносили на подложку из стекла KRS-5.

Изучение морфологических характеристик выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Распределение частиц исследуемых материалов по размеру определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT (Fritsch, Германия).

Для изучения адсорбционных свойств образцов “белой сажи” использовали метиленовый синий (МС) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (“ч. д. а.”, $M = 319.85$ г/моль). Исследование сорбции МС из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 25°C. К навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент : раствор 1 : 1000) концентрации 50–500 мг/л (0.003–1.56 ммоль/л) и перемешивали в течение 40 мин. Для получения кинетических кривых адсорбции навески образцов массой 0.01 г вносили в пробирки, прибавляли 10 мл исходного водного раствора МС ($C_0(\text{MC}) = 852.2$ мг/л (2.66 ммоль/л)) и перемешивали от 1 до 60 мин.

После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Таблица 1. Содержание основных элементов в исследуемых образцах
Table 1. The content of the main elements in the studied samples

Образец	Si, мас.%	Fe, мас.%	Содержание основного компонента (в пересчете на SiO_2), мас. %	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$
SiO_2 (раствор)	92.1	2.2	97.6	199.0
SiO_2 (возгон)	97.9	1.3	99.4	98.6
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4214–78)	99.93	—	99.98	—

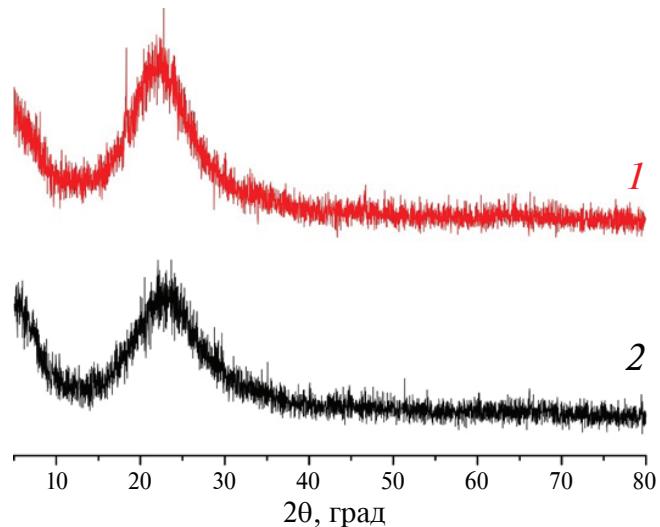


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных из борогипса: 1 – SiO_2 (раствор), 2 – SiO_2 (возгон)

Fig. 1. Diffractograms of samples obtained from borogypsum: 1 – SiO_2 (solution), 2 – SiO_2 (ignition)

Сорбционную емкость (A_c , моль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация МС в растворе, моль/л; C_p – равновесная концентрация МС в растворе, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика диоксида кремния (“белой сажи”). Согласно данным РФА полученные из борогипса осадки являются рентгеноаморфными (рис. 1).

Элементный состав образцов представлен в табл. 1 (примеси с содержанием менее 0.5 мас. % не учитывали).

ИК-спектры полученных образцов (рис. 2) сходны между собой. Наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей O–H адсорбированной и связанный воды с максимумами при 3385–3402 и 1630 cm^{-1} .

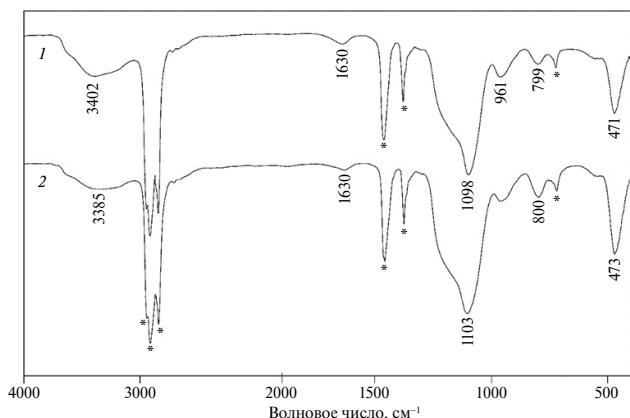


Рис. 2. ИК-спектры образцов (* – пики вазелинового масла): 1 – SiO_2 (раствор), 2 – SiO_2 (возгон)

Fig. 2. IR spectra of samples (* – peaks of petroleum jelly oil): 1 – SiO_2 (solution), 2 – SiO_2 (ignition)

соответственно. Также в спектрах образцов присутствует характерный ряд полос поглощения, отвечающих колебаниям силоксановых связей Si–O. Преобладающая полоса при $1098\text{--}1103\text{ cm}^{-1}$ отвечает асимметричным валентным колебаниям, а полосы при ~ 800 и $471\text{--}473\text{ cm}^{-1}$ – симметричным валентным и деформационным колебаниям соответственно [14]. Полоса в области 960 cm^{-1} указывает на наличие силианольных групп Si–OH.

Морфология полученных образцов характеризуется наличием агломератов наночастиц размером от 50 нм различной формы, преимущественно шаровидной, с развитой пористой поверхностью. Размер агломератов в основном от 5 до 100 мкм (рис. 3, 4).

Для поиска возможных областей применения кремнезема, полученного из борогипса, авторами проведены исследования, касающиеся возможности его использования в качестве адсорбента катионного органического красителя – МС.

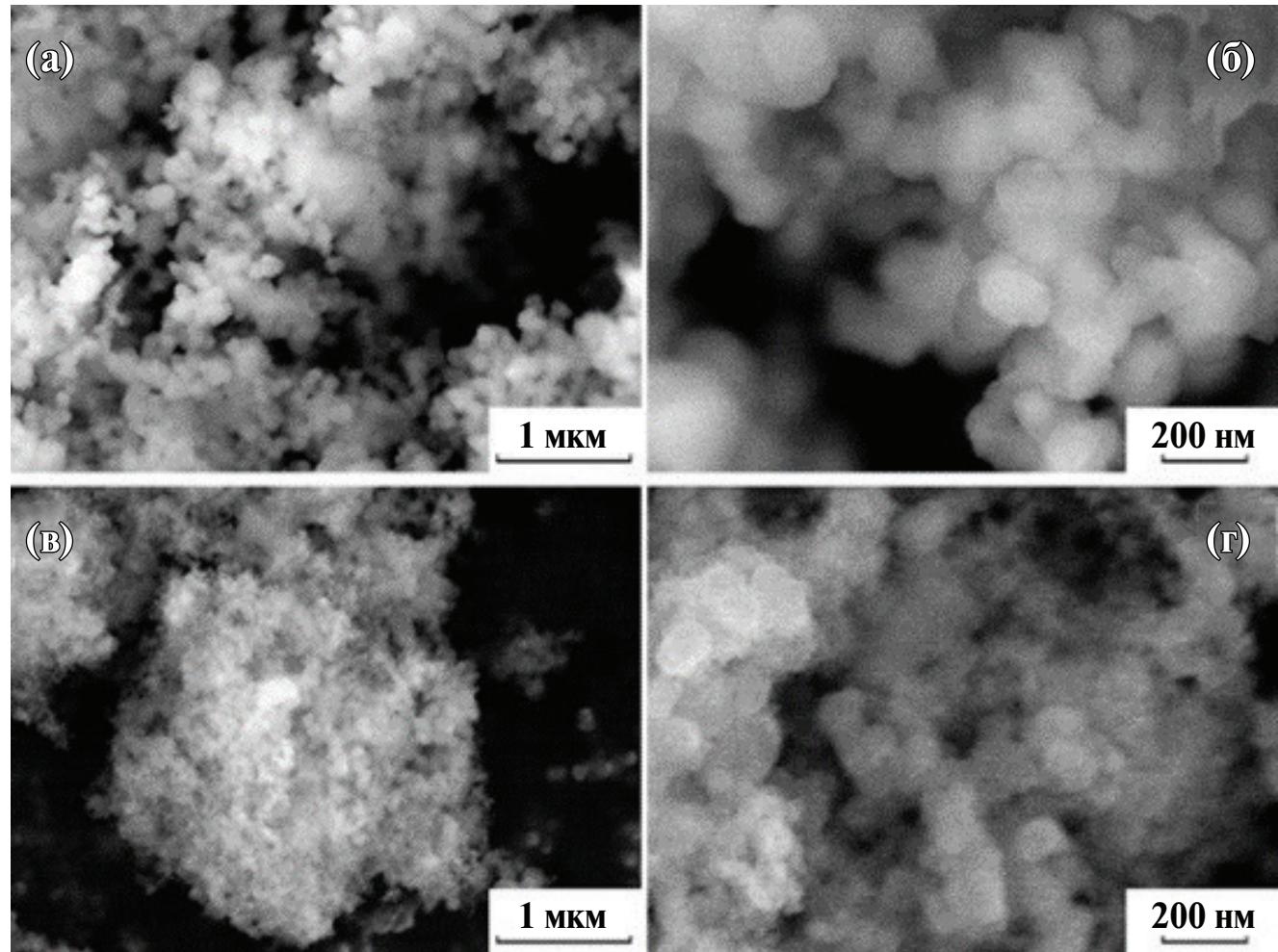


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов, полученных из борогипса: а, б – SiO_2 (раствор); в, г – SiO_2 (возгон)

Fig. 3. SEM images of samples obtained from borogypsum: a, b – SiO_2 (solution); c, d – SiO_2 (ignition)

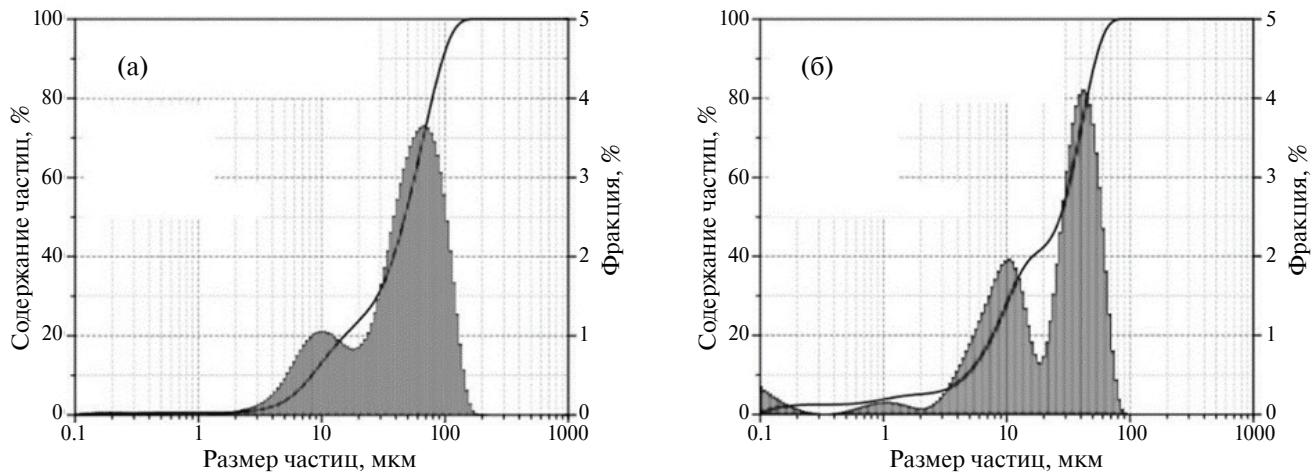


Рис. 4. Гранулометрический состав порошковой фракции диоксида кремния, полученного из отходов борного производства

Fig. 4. Granulometric composition of the powder fraction of silicon dioxide obtained from boron production waste

С одной стороны, вышеуказанный краситель классифицируется как загрязнитель воды, оказывающий умеренное воздействие на здоровье человека. Поэтому очистка сточных вод и промышленных стоков, загрязненных этим поллютантом, необходима для снижения его концентрации в окружающей среде [15, 16]. С другой стороны, известно большое число работ, касающихся использования кремнезема различного происхождения в качестве адсорбента МС. В зависимости от исходного сырья, состава, структуры, способов получения и модификации SiO_2 и композиционных материалов на его основе величина сорбционной емкости по МС варьирует в широких пределах – от десятых единиц до 600–700 мг/г [17–21].

Изотерма сорбции МС образцом SiO_2 (возгон) приведена на рис. 5.

Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_{\max} k} + \frac{C_p}{A_{\max}}, \quad (2)$$

где C_p – равновесная концентрация МС в растворе; A_{\max} – максимальная сорбционная емкость; k – константа Ленгмюра.

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения C_p/A_c от C_p .

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения линейной зависимости $\ln A_c - \ln C_p$ и графического определения параметров K_F и n :

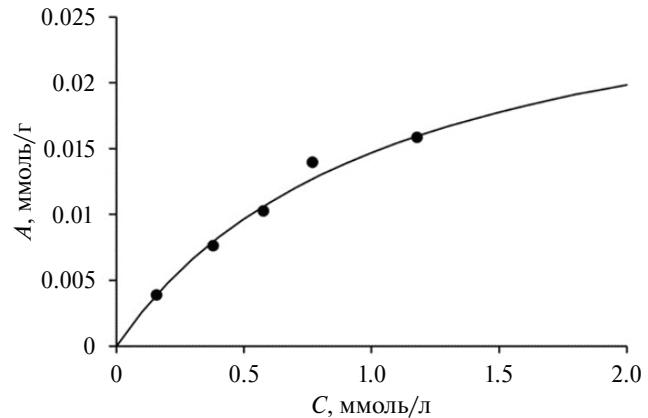


Рис. 5. Изотерма сорбции МС образцом SiO_2 (возгон)

Fig. 5. Isotherm of MS sorption by a sample of SiO_2 (ignition)

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3)$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент–сорбат.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 2. Видно, что процесс сорбции МС наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

На рис. 6 приведена кинетическая кривая сорбции МС образцом “белой сажи” при температуре 20°C.

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции диоксидом кремния из борогипса
Table 2. Parameters of the Langmuir and Freundlich equations for borogypsum sorption with silicon dioxide

Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
A_{\max} , ммоль/г	k , л/ммоль	R^2	K_F , ммоль/г · (л/ммоль) $^{1/n}$	$1/n$	R^2
0.031	0.916	0.9964	65.4	0.7274	0.9886

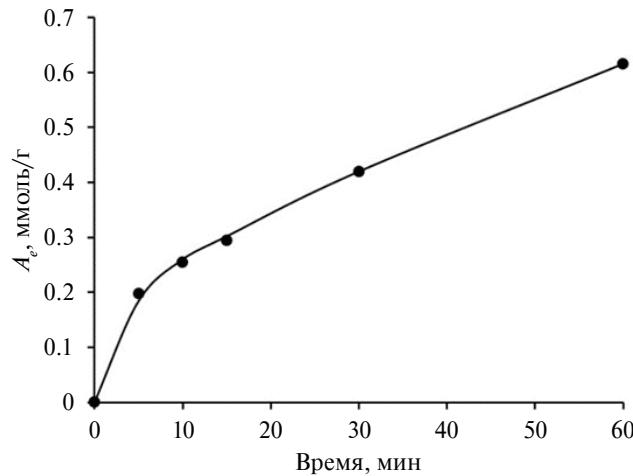


Рис. 6. Кинетическая кривая сорбции МС

Fig. 6. Kinetic curve of MS sorption

Полученные данные по величине сорбционной емкости от времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдопервого и псевдовторого порядков:

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (4)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (5)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

Каждые псевдоскоростные константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотнесения

с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, приведены в табл. 3. Процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдопервого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что одним из направлений утилизации отходов борного производства может быть гидрофторидная обработка последних с получением аморфного нанодисперсного диоксида кремния, широко применяемого в различных отраслях промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения аморфного диоксида кремния (“белой сажи”) при обработке отходов производства борной кислоты (борогипса) гидрофторидом аммония NH_4HF_2 . Аморфный диоксид кремния с содержанием SiO_2 97.1 мас. % и удельной поверхностью 199.0 $\text{m}^2/\text{г}$ получен при аммиачном гидролизе фильтрата после водного выщелачивания профторированного продукта. В целях очистки аморфного диоксида кремния от примеси железа использовали метод возгонки, в результате получен продукт с содержанием SiO_2 99.4 мас. % и удельной поверхностью 98.6 $\text{m}^2/\text{г}$.

Исследованы сорбционные свойства диоксида кремния, полученного методом возгонки, по отношению к катионному органическому красителю МС. Максимальная сорбционная емкость исследуемого материала составляет 0.031 ммоль/г, а процесс сорбции МС наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра ($R^2 = 0.9964$). Процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдопервого порядка ($R^2 = 0.9962$).

Таким образом, гидрофторидная переработка отходов борного производства позволяет получить аморфный нанодисперсный диоксид кремния, широко применяемый в различных отраслях промышленности.

Таблица 3. Результаты обработки кинетической кривой адсорбции МС “белой сажей” с помощью моделей химической кинетики

Table 3. Results of processing the kinetic curve of MS adsorption with “white soot” using chemical kinetics models

Кинетическая модель			
псевдопервого порядка		псевдовторого порядка	
$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин $^{-1}$	R^2	$k_2 \cdot 10^{-2}$, г/(ммоль мин)	R^2
2.97	0.9962	5.8	0.9501

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутисцева Е.С., Усольцева И.О., Передерин Ю.В. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния // Ползуновский вестн. 2021. № 2. С. 188–193.
2. Akcil A., Karshigina Z.B., Bochevskaya Ye.G., Abisheva Z.S. Conditions of nitric acid treatment of phosphorus slag for rems recovery and production of precipitated silicon dioxide // Complex Use Miner. Res. 2018. № 2. P. 28–38.
3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Крысенко Г.Ф., Пашина Е.В., Жевтун И.Г., Козин А.В. Переработка флюорит-содержащего минерального сырья и отходов Ярославского горно-обогатительного комбината: монография. М.: РИОР, ИНФРА-М, 2018. 115 с.
4. Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г. Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства // Тр. Кольского науч. центра РАН. 2019. № 1 (3). С. 368–375.
5. Душанин Б.М., Воробьева М.Г., Ким В., Лисюк Б.С., Сингрибова О.А., Рябцев А.Е. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: Пат. 2170211 РФ, опубл. 10.07.01.
6. Семлев В.С., Рейтов В.А., Кондриков Н.Б. Способ переработки гипсосодержащего сырья: Пат. 2324654 РФ, опубл. 20.05.2008. БИ № 14.
7. Киндалюк Е.Г., Семёнов В.С., Кондриков Н.Б., Рейтов В.А. Выщелачивание шламов борогипса // Сб. науч. тр. 4-го междунар. симп. “Химия и химическое образование”. Владивосток: Изд-во Дальневосточного ун-та, 2007. С. 182.
8. Патеюк С.А., Хатькова А.Н., Шумилова Л.В. Научное обоснование и разработка технологии переработки отходов производства борной кислоты и комплексности использования минерального сырья. Чита: ЗабГУ, 2022. 194 с.
9. Хатькова А.Н., Шумилова Л.В., Патеюк С.А. Разработка безотходной технологии переработки минерального сырья, расширяющая функциональные возможности горно-экологической концепции // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 10. С. 51–61.
10. Гордиенко П.С., Пашина Е.В., Ярусова С.Б., Жевтун И.Г., Шабалин И.А. Способ получения белой сажи из отходов борного производства // Матер. науч.-практ. конф. с международным участием “Социально-экономическое развитие моногородов: традиции и инновации”. Владивосток: ДВФУ, 2016. С. 43–48.
11. Энов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медков М.А., Вовна А.И. Способ переработки боросиликатных концентратов: Пат. 2375305 РФ, опубл. 10.12.2009. БИ № 34.
12. Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б., Медков М.А., Буравлев И.Ю., Куячев В.Г., Шлык Д.Х., Буравлева А.А. Получение “белой сажи” из отходов борного производства // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: тр. V конгресса с международным участием и конф. молодых ученых “ТЕХНОГЕН–2021”. Екатеринбург: УрО РАН, 2021. С. 183–186.
13. Раков Э.Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИИ, 1988. 154 с.
14. Zulkifli N.S.C., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 4. P. 4559–4567.
15. Li Z., Sellaoui L., Gueddida S., Dotto G.L., Lamine A.B., Bonilla-Petriciolet A., Badawi M. Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model // J. Mol. Liq. 2020. V. 319. P. 114348.
16. Peresa E.C., Slaviero J.C., Cunha A.M., Hosseini-Bandegharaei A., Dotto G.L. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 649–659.
17. Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica // Desalination. 2007. V. 217. P. 212–224.
18. Zhao M., Tang Z., Liu P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite // J. Hazard. Mater. 2008. V.158. P. 43–51.
19. Kittappa S., Pichiah S., Kim J.R., Yoon Y., Snyder S.A., Jang M. Magnetised nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution // Separation Purification Technol. 2015. V. 153. P. 67–75.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.019>
20. Sheng L., Zhang Y., Tang F., Liu S. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 257. P. 9–18.
21. Usgodaarachchi L., Thambiliyagodage C., Wijesekera R., Bakker M.G. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution // Curr. Res. Green Sustain. Chem. 2021. V. 4. P. 100116.

REFERENCES

1. Kutischeva E.S., Usoltseva I.O., Perederin Yu.V. Methods for obtaining highly dispersed silicon dioxide. Polzunovskiy vestn. 2021. No. 2. pp. 188–193.

2. Akcil A., Karshigina Z.B., Bochevskaya Ye.G., Abisheva Z.S. Conditions of nitric acid treatment of phosphorus slag for rems recovery and production of precipitated silicon dioxide. *Complex Use Miner. Res.* 2018. № 2. P. 28–38.
3. Gordiyenko P.S., Yarusova S.B., Krymansko G.F. It's Pashnina.V. Zhevtn Yi.G. Kozin A.C. Processing of fluorite-containing mineral raw materials and waste from the Yaroslavl Mining and Processing Plant: monograph. Moscow: RIOR; INFRA-M, 2018. 115 p.
4. Timoshchik O.A., Shchelokova E.A., Kasikov A.G. Influence of conditions for obtaining amorphous silica by the sol-gel method on its properties. *Tr. of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2019. No. 1 (3). pp. 368–375.
5. Dushanin B.M., Vorobyeva M.G. Kim V. Lysiuk B.S., Sinegribia O.A., Ryabtsev A.E. The method of processing silica-containing raw materials: Patent 2170211 of the Russian Federation, publ. 10.07.01.
6. Semlev V.S., Reutov V.A., Kondrikov N.B. Method of processing gypsum-containing raw materials: Patent 2324654 of the Russian Federation, published on 05/20/2008. BI No. 14.
7. Kindalyuk E.G., Semlev V.S., Kondrikov N.B., Reutov V.A. Leaching of borogypsum slimes. Collection of scientific papers of the 4th International simp. "Chemistry and chemical education". Vladivostok: Publishing House of the Far Eastern University, 2007. p. 182.
8. Pateyuk S.A., Khatkova A.N., Shumilova L.V. Scientific substantiation and development of technology for processing waste from boric acid production and the integrated use of mineral raw materials. Chita: ZabGU, 2022. 194 p.
9. Khatkova A.N., Shumilova L.V., Pateyuk S.A. Development of a waste-free technology for processing mineral raw materials, expanding the functionality of the mining and environmental concept. *Mining Information and Analytical Bulletin.* 2022. No. 10. pp. 51–61.
10. Gordiyenko P.S. Pashnina E.V., Yarusova S.B. Zhevtn I.G. Shabalin I.A. A method for obtaining white soot from boron production waste. Mater. scientific and practical conference with international participation "Socio-economic development of single-industry towns: traditions and innovations". Vladivostok: FEFU, 2016. pp. 43–48.
11. Epov D.G., Krysenko G.F., Medkov M.A., Vovna A.I. The method of processing borosilicate concentrates: Patent 2375305 of the Russian Federation, published on 10.12.2009. BI No. 34.
12. Gordienko. P.S., Krysenko G.F. Yarusova S.B., Medkov M.A., Buravlev I.Yu., Kuryavy V.G., Shlyk D.H., Buravleva A.A. Obtaining "white soot" from boron production waste. Fundamental research and applied developments of processes of processing and utilization of technogenic formations: tr. V Congress with international participation and conference of young scientists "TECHNOGEN-2021". Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2021. pp. 183–186.
13. Rakov E.G. Ammonium fluorides. Ser.: Results of science and technology. Inorganic chemistry. Vol. 15. Moscow: VINITI, 1988. 154 p.
14. Zulkifli N.S.C., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. *Ceram. Int.* 2013. V.39. № 4. P. 4559–4567.
15. Li Z., Sellaoui L., Gueddida S., Dotto G.L., Lamine A.B., Bonilla-Petriciolet A., Badawi M. Adsorption of methylene blue on silica nanoparticles: Modelling analysis of the adsorption mechanism via a double layer model. *J. Mol. Liq.* 2020. V. 319. P. 114348.
16. Peresa E.C., Slaviero J.C., Cunha A.M., Hosseini–Bandegharaei A., Dotto G.L. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 649–659.
17. Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination.* 2007. V. 217. P. 212–224.
18. Zhao M., Tang Z., Liu P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 158. P. 43–51.
19. Kittappa S., Pichiah S., Kim J.R., Yoon Y., Snyder S.A., Jang M. Magnetised nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution. *Separation Purification Technol.* 2015. V. 153. P. 67–75.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.019>
20. Sheng L., Zhang Y., Tang F., Liu S. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. V. 257. P. 9–18.
21. Usodaarachchi L., Thambiliyagodage C., Wijesekera R., Bakker M.G. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 4. P. 100116.

Поступила в редакцию 11.04.2025
После доработки 25.05.2025
Принята к публикации 26.05.2025

Received April 04, 2025
Revised May 25, 2025
Accepted May 05, 2025