По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием "Стекло: наука и практика" GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

СТРУКТУРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОКРЕМНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ НЕФЕЛИНА

© 2022 г. Ю. О. Веляев[1], *, Д. В. Майоров[2], **, И. Б. Кометиани[3], ***

[1]Севастопольский государственный университет, Политехнический институт, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

[2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

[3]Курский государственный университет, ул. Радищева, 33, Курск, 305000 Россия

**e-mail: velyaevyo@yandex.ru*

***e-mail: d.maiorov@ksc.ru*

****e-mail: ilona.kometiani@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.
После доработки 03.06.2022 г.
Принята к публикации 07.06.2022 г.

Работа посвящена исследованиям по получению материалов на основе оксидов кремния и алюминия из нефелинового концентрата, основным компонентом которого является минерал нефелин. Полученные образцы исследованы методами РФА, РЭМ, порометрии, химического анализа и др. Установлено, что все они являются рентгеноаморфными веществами с размерами частиц от 40 до 300 нм, в составе которых, по данным химического анализа, массовое отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ составляет ≈1 : 1.2. Исследованы структурные и кислотно-основные свойства поверхности синтезированных образцов. По данным порометрии все образцы являются преимущественно мезопористыми веществами с развитой удельной поверхности ($S_{уд}$ = = 380–450 м^2/г). Выявлена прямопропорциональная зависимость между концентрацией H_2SO_4, используемой при разложении нефелинового концентрата, и удельной поверхностью синтезированных соединений. Приводятся данные по зависимости удельного поверхностного заряда полученных образцов от pH среды, которые свидетельствуют о том, что точка нулевого заряда для синтезированных веществ смещается в более кислую область с ростом концентрации H_2SO_4, взятой на разложение нефелина.

Ключевые слова: нефелиновый концентрат, алюмокремниевые соединения, гидролиз, удельная поверхность, точка нулевого заряда

DOI: 10.31857/S0132665121100711

ВВЕДЕНИЕ

Стекло является материалом, который известен человечеству уже более шести тысяч лет и активно используется в различных отраслях промышленности. На сегодняшний день на основе стекла получаются различные стеклоизделия, которые использу-

ются как при обустройстве жилых и промышленных помещений [1], так и в других отраслях промышленности [2, 3], вплоть до получения оптических носителей информации [4] и применении в составе ионных двигателей [5]. Способы получения стекол и их составы различаются в зависимости от задач, которые ставятся перед конечным продуктом. Традиционно стеклообразующую массу, одним из компонентов которой является диоксид кремния, подвергают высокотемпературному плавлению для получения стекла, при этом в ее состав добавляются другие сопутствующие компоненты. Такими добавками выступают различные оксиды металлов, в том числе и оксид алюминия [6–8], который вводится в систему с целью снижения коэффициента расширения стекла, повышения химической стойкости, улучшения механической и термической прочности.

Для получения некоторых типов стекол используют золь-гель технологии [9–11], которые позволяют получать контролируемые высокочистые структуры, используемые для получения функциональных стекол, применяемых в наукоемких технологических процессах. Как правило, для создания устойчивых кремниевых или алюмокремниевых гелей, лигированных другими добавками, в том числе и оксидами редкоземельных металлов [12, 13], используют исходные элементоорганические соединения, например, тетраэтоксисилан, которые подвергаются гидролизу в присутствии катализатора с получением соответствующей гель-системы. Катализатором данного процесса обычно служат катионы водорода, которые также, в некоторых случаях, стабилизируют образующуюся систему. Полученный гель подвергают специальной замедленной сушке в атмосфере кислорода, азота или инертных газов, в частности гелия, при относительно невысоких температурах для получения конечного продукта. Иногда продукты гидролиза кремнийорганических растворов, лигированные специальными примесями, используются в качестве пленкообразователя на поверхности обычных стекол [14, 15], полученных традиционными способами. Это позволяет значительно повысить их прочностные свойства, а также придать им новые функциональные возможности.

Одним из видов нетрадиционного сырья при получении исходных реагентов (в том числе и многокомпонентных, а также устойчивых кремнеземных гелей, в том числе и лигированных алюминийсодержащими молекулами) для производства стекломатериалов может быть минерал нефелин ($(Na,K)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$), добываемый в составе апатитонефелиновой руды АО “Апатит” (г. Кировск, Мурманская обл.). Значительная часть его в настоящее время не используется и направляется в отвал в составе отходов (“хвостов”) обогащения апатитонефелиновой руды. Содержание нефелина в отвальных “хвостах” превышает 80%, а сам он обладает рядом уникальных свойств, таких как постоянство состава и возможность его разложения при обычных условиях разбавленными минеральными, и даже некоторыми органическими, кислотами. При кислотном разложении нефелина в раствор переходят как алюминий, натрий и калий в виде их соответствующих солей, так и диоксид кремния (SiO_2) в форме мономера ортокремниевой кислоты, которая с течением времени полимеризуется с образованием геля [16–19]. На основе нефелина возможно и получение достаточно стабильного геля SiO_2, используемого для дальнейшего получения аэрогелей [20], состоящих из более высокополимерных форм ортокремниевой кислоты. Соли алюминия при значениях pH среды, близких к нейтральной, гидролизуются с образованием хлопьев, которые захватывают в свой объем флокулы SiO_2, при этом утяжеляясь и оседая с образованием плотного алюмокремнивого осадка. Образование таких соединений можно объяснить не только механическим захватом [21] и электростатическим взаимодействием молекул ортокремниевой кислоты и гидроксида алюминия [22, 23], но и их совместной поликонденсацией по поверхностным гидроксильным группам более крупных образовавшихся к тому времени агломератов [24, 25].

Следует отметить, что процесс полимеризации кремниевой кислоты является контролируемым и лимитируется как температурой реакционной массы, зависящей от концентрации серной кислоты, взятой на разложение, так и временем кислотной обработки нефелина [26]. В свою очередь, от степени полимеризации кремниевой кислоты зависят структурно-поверхностные свойства образующихся алюмокремнивых соединений, которые, безусловно, должны коррелироваться с кислотно-основными свойствами поверхности этих материалов. Данная зависимость должна быть следствием того, что образующиеся алюмокремниевые соединения, как и молекулы коллоидного кремнезема, содержат поверхностные гидроксильные группы. В свою очередь эти –ОН являются реакционными центрами как в процессах хемосорбции некоторых веществ, так и при электростатическом межмолекулярном взаимодействии с молекулами окружающей фазы. Понимание кислотно-основных свойств поверхности может быть предпосылками для получения на основе нефелина стабильных алюмокремниевых гелей, которые могут быть использованы для получения специальных стекол.

Целями данной работы являлись синтез и изучение структурно-поверхностных и кислотно-основных свойств образующихся при сернокислотном разложении нефелина алюмокремниевых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов использовали стандартный нефелиновый концентрат (НК) содержащий, мас. %: 28.48Al_2O_3 (25.72$Al_2O_{3кислоторастворимый}$), 14.25$Na_2O$, 7.24$K_2O$, 3.74$Fe_2O_3$, 43.3$SiO_2$, навеску загружали в химический реактор, куда предварительно была залита дистиллированная вода в количестве, необходимом для разбавления H_2SO_4 (1.830 г/см^3) до концентрации 12, 14, 16, 18 и 20% (шифр образцов: АК12, АК14, АК16, АК18 и АК20 соответственно. Расход серной кислоты составлял 90% от стехиометрического количества на $\Sigma(Al_2O_{3кр}, Na_2O, K_2O)$. Разложение проводили в течение 15 мин при постоянном перемешивании. По окончании разложения кислотонерастворимая часть пульпы отделялась фильтрацией на лабораторном нутч-фильтре, к фильтрату приливали 1 М водный раствор аммиака до достижения pH 8.50. Полученные в результате гидролиза солей алюминия осадки отделяли фильтрацией, промывали на фильтре дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на SO_4^{2-} по катиону бария и сушили до постоянной массы при 105°С.

Химический состав полученных образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400 фирмы Perkin-Elmer. Погрешность определения концентраций составляла ±1%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD-600 в диапазоне углов 2θ от 6° до 70° с шагом 0.02°.

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta FEG 650 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Структурно-поверхностные свойства полученных образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности и пористости TriStar II 3020. Перед измерениями проводили высокотемпературную дегазацию образцов в токе сухой гелий-азотной смеси. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов и другие структурно-поверхностные характеристики с использованием методов BET и BJH.

Изучение кислотно-основных свойств поверхности проводили согласно методике Паркса [27], согласно которой в идентичных условиях проводилось потенциометрическое титрование одинаковой навески (0.5 г) каждого из полученных образцов, результаты которого сравнивали с идентичными данными для образца сравнения, кото-

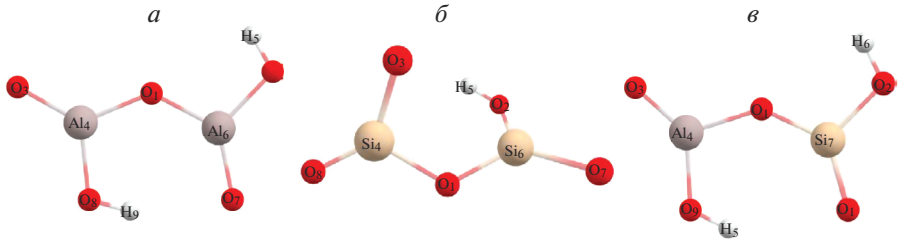

Рис. 1. Возможные структуры димеров молекул: производное гидроксида алюминия (*а*), производное мономерной кремниевой кислоты (*б*), смешанное алюмокремниевое производное (*в*), образующихся в процессе разложения нефелинового концентрата. Изображения получены в программной среде “Chemcraft”.

рым выступал раствор электролита, а именно 0.1 Н NaCl. Перед началом титрования к титруемому раствору добавляли 5 мл 0.1 Н NaOH. Титрование проводили 0.1 Н HCl. Скорость добавления титранта составляла 0.2 мл в мин. На основании полученных после титрования данных получали зависимость удельного поверхностного заряда от pH среды. Такие зависимости были получены для всех образцов. Измерение активности ионов водорода проводили на иономере И-160МИ со стеклянным электродом ЭС-10603 и электродом сравнения, погруженными в титруемый раствор. Погрешность измерения при измерении составляла ±0.05 pH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе разложения нефелинового концентрата серной кислотой в раствор переходят соли алюминия и активная кремнекислота. При повышении pH среды происходит гидролиз солей алюминия с образованием хлопьев гидроксида алюминия. Данное хлопьеобразование может быть обусловлено полимеризацией гидроксида алюминия по реакции поликонденсации с образованием димеров (рис. 1*а*) и более полимеризованных его форм [28]. Аналогичный процесс характерен и для мономерной кремниевой кислоты, которая образуется на начальном этапе разложения нефелина (рис. 1*б*), что было показано в [26]. При этом существует вероятность их взаимной полимеризации с образованием схожих структур (рис 1*в*). Возможно, именно этим объясняются данные химического анализа, которые показали практически одинаковое массовое отношение $Al_2O_3 : SiO_2 \approx 1 : 1.2$. в полученных алюмокремниевых соединениях, о чем свидетельствуют данные табл. 1.

Дифрактограммы всех полученных образцов имеют вид, типичный для рентгеноаморфных структур и поэтому не приводятся.

Таблица 1. Содержание Al_2O_3 и SiO_2 в полученных образцах

Образец	Содержание, мас. %		$Al_2O_3 : SiO_2$
	Al_2O_3	SiO_2	
АК12	29.4	37.8	1 : 1.29
АК14	31.8	40.7	1 : 1.28
АК16	31.6	39.3	1 : 1.24
АК18	31.9	38.8	1 : 1.22
АК20	32.5	39.9	1 : 1.23

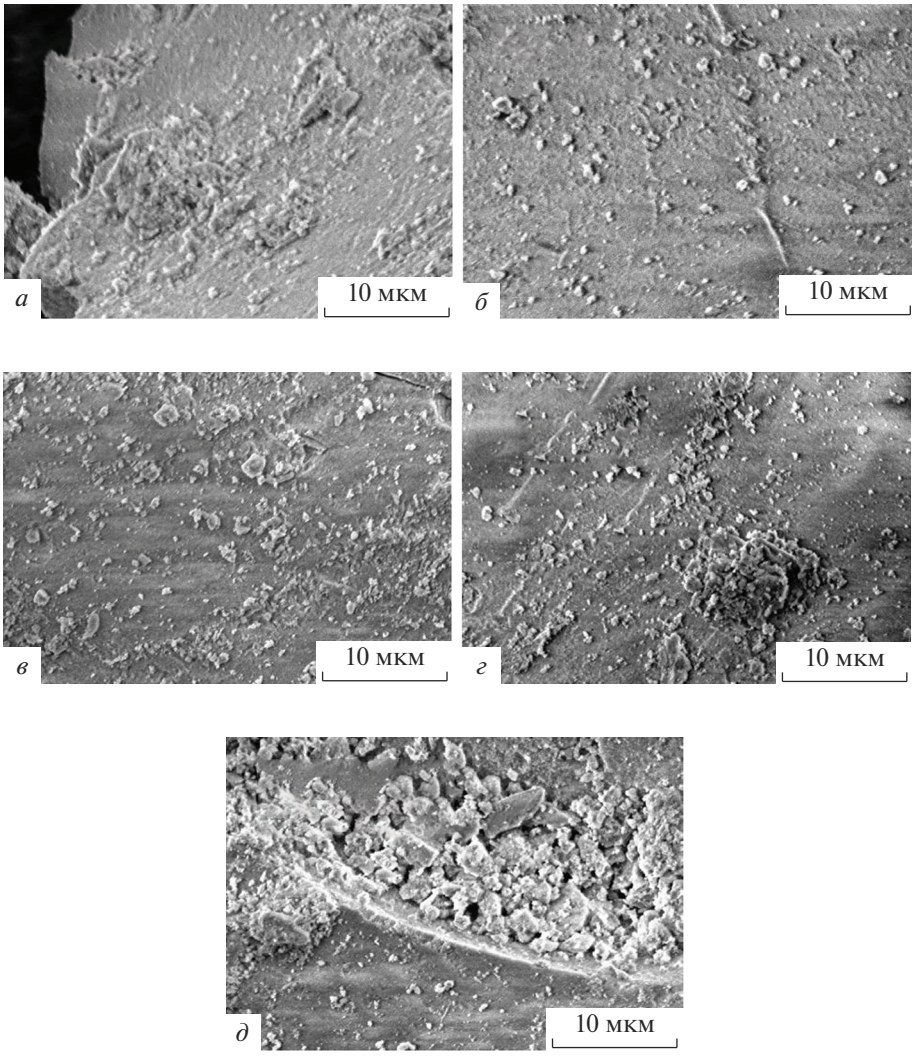

Рис. 2. СЭМ изображения поверхности алюмокремниевых образцов: АК12 (*а*), АК14 (*б*), АК 16 (*в*), АК 18 (*г*), АК 20 (*д*).

Исследования морфологии поверхности полученных образцов показали, что они представляют собой бесформенные агломераты, образованные из частиц размером от 40 до 300 нм (рис. 2). Концентрация серной кислоты, взятой для разложения нефелина, не приводит к явному морфологическому изменению синтезированных образцов.

С другой стороны, концентрация серной кислоты, взятой для разложения нефелина, и, как следствие, температура реакционной массы оказывает явно влияние на процесс разложения минерала. Это обусловлено тем, что процесс смешения H_2SO_4 с водой сам по себе экзотермический, а количество выделяемой теплоты зависит от конечной концентрации получаемой кислоты. Сюда же добавляется теплота, которая выделяется при разложении нефелина, поскольку этот процесс также является экзотермическим. Общее количество теплоты влияет на температуру реакционной массы,

Таблица 2. Структурно-поверхностные и кислотно-основные свойства алюмокремниевых соединений, синтезированных из нефелина

Показатель	Образец				
	АК12	АК14	АК16	АК18	АК20
Концентрация H_2SO_4, мас. %	12	14	16	18	20
pH точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$)	6.67	6.27	6.07	5.89	5.80
Удельная внешняя поверхность ($S_{уд.}$), $м^2/г$	385.51	421.61	436.81	443.65	447.54
Удельный объем пор ($V_{пор.}$) (1.7 нм $\le d_{пор} \le$ 300 нм), BJH (десорбционная ветвь), $см^3/г$	0.72	0.79	0.63	0.59	0.68
Ширина пор по методу БЭТ, нм	7.21	7.68	6.25	5.79	6.26
Диаметр пор, BJH (десорбционная ветвь), нм	6.73	6.74	5.28	5.18	5.49

от которой напрямую зависит скорость полимеризационных процессов, протекающих с SiO_2, перешедшим в раствор в ходе разложения (рис. 1). Скорость процессов полимеризации и их результат не отражаются заметно на морфологии и химическом составе полученных алюмокремниевых соединений, но структурно-поверхностные и кислотно-основные свойства поверхности полученных образцов, представленные в табл. 2, показывают, что определенное влияние имеет место. С увеличением концентрации серной кислоты, взятой для разложения нефелинового концентрата, снижается pH точки нулевого заряда полученных образцов (рис. 3), что говорит о росте числа поверхностных гидроксильных групп у полученных соединений, а значит и о большей степени их полимеризации, так как только более полимеризованная молекула может

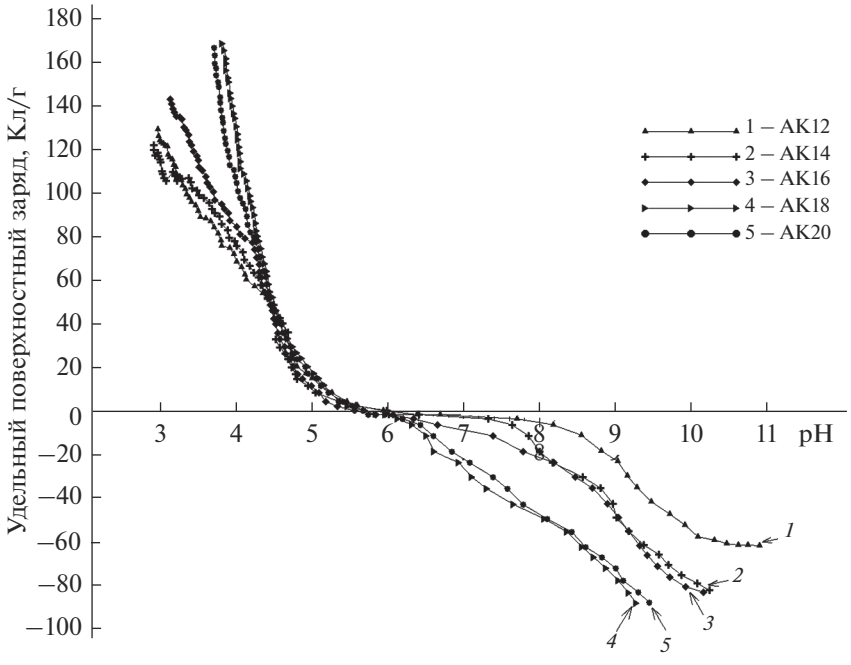

Рис. 3. Распределение удельного поверхностного заряда для синтезированных образцов.

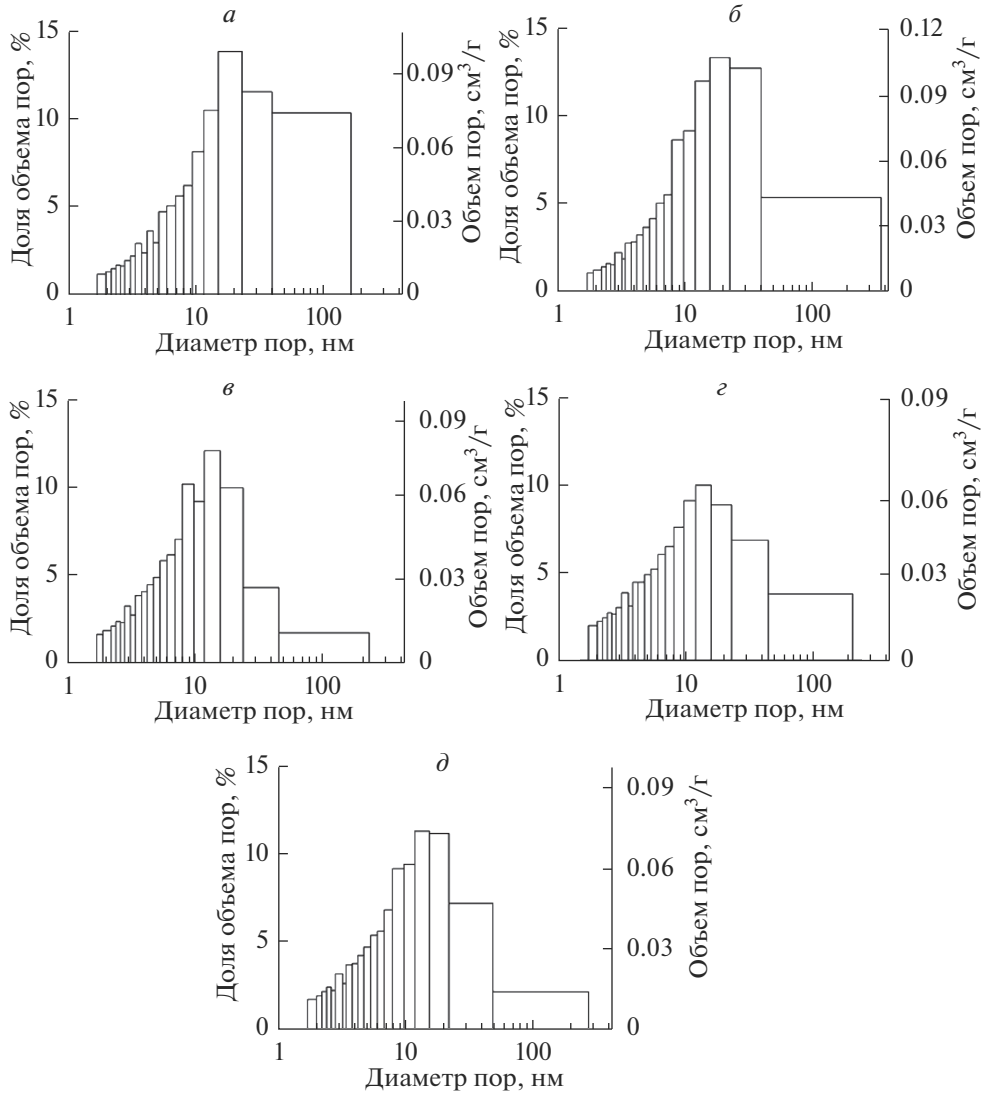

Рис. 4. Распределение объема пор по их диаметру для образцов: АК12 (*а*), АК14 (*б*), АК 16 (*в*), АК 18 (*г*), АК 20 (*д*).

быть носителем большего количества гидроксильных групп. Выявленная взаимосвязь между удельной поверхностью и распределением удельного поверхностного заряда для полученных образцов вызывает отдельный интерес, поскольку, как следствие, по менее ресурсоемкой методике определения $pH_{ТНЗ}$ можно судить о структурно-поверхностных параметрах подобных агломератов.

С ростом концентрации серной кислоты увеличивается и удельная поверхность полученных образцов. Также наблюдается явное смещение общей пористости получаемых агломератов в сторону более мезопористых структур, что отражено на рис. 4. Остальные структурно-поверхностные характеристики не обладают широкой изменчивостью и соответствуют друг другу у полученных образцов.

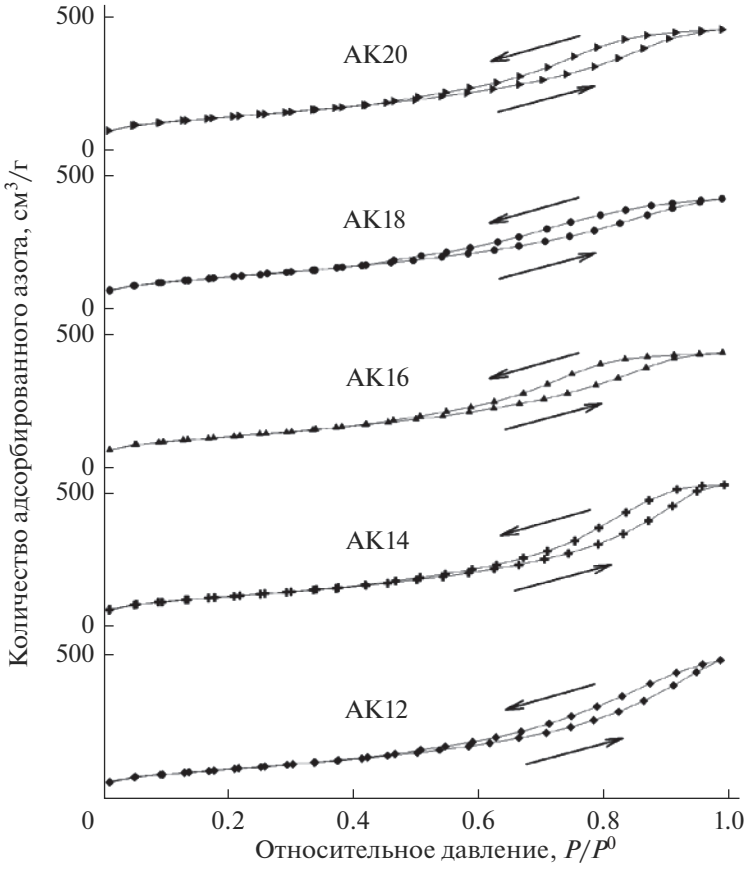

Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции азота полученными образцами.

Анализ петель гистерезиса изотерм сорбции–десорбции образцов (рис. 5) показал, что с повышением концентрации серной кислоты, взятой на разложение нефелина, перегиб в интервале значений $P/P^0 = 0.85–1$ становится более явным и отчетливым, что говорит об смещении пористости в сторону мезопор и хорошо согласуется с данными рис. 4. Таким образом, полученные образцы могут быть отнесены к типу веществ, для которых характерна капиллярная конденсация в мезопорах. Чем выше концентрация H_2SO_4 на этапе синтеза, и, соответственно, чем выше степень полимеризованности получаемых объектов, тем более выраженной мезопористой структурой они обладают. Смыкание петель гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3, говорит об отсутствии в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждается данными по распределению объема пор от их диаметра (рис. 4). Кроме того, форма петель гистерезиса говорит о том, что полученные образцы представляют собой вещества с щелевидными порами и состоящие из плоскопараллельных частиц, для которых характерна свободная моно-полислойная адсорбция, что соответствует типу В, согласно классификации Де Бура (тип Н3), согласно рекомендациям ИЮПАК [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что из нефелинового концентрата могут быть получены алюмокремниевые соединения с заданными структурно-поверхностными свойствами. Установлено, что полученные вещества обладают смешанной, преимущественно мезопористой структурой с развитой удельной поверхностью ($S_{уд}$ = = 380–450 м^2/г), при этом они примерно в равных соотношениях содержат кремний и алюминий в пересчете на их оксиды и в целом являются аморфными структурами. Установлена взаимосвязь между концентрацией серной кислотой, взятой для разложения нефелинового концентрата, и структурно-поверхностными свойствами получаемых веществ. Так, с ростом концентрации H_2SO_4 увеличивается степень полимеризованности кремнезема, входящего в состав образующихся соединений, и, как следствие, растет удельная поверхность, а доля объема макропор снижается в сторону мезопор.

Методика синтеза алюмокремниевых соединений из нефелинового концентрата отличается простотой технологического оформление и относительно низкой трудозатратностью, что положительно влияет на экономическую эффективность технологии и получаемых веществ, которые, в свою очередь, могут найти широкое применение при получении функциональных стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Güneyisi E., Atewi Y.R., Hasan M.F.* Fresh and rheological properties of glass fiber reinforced self-compacting concrete with nanosilica and fly ash blended // Construction and Building Materials. 2019. V. 211. P. 349–362.
2. *Benitez T., Gómez S.Y., de Oliveira A.P.N., Travitzky N., Hotza D.* Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications // Ceramics International. 2017. V. 43(16). P. 13031–13046.
3. *Oliver J.N., Su Y., Lu X., Kuo P.-H., Du J., Zhu D.* Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications // Bioactive Materials. 2019. V. 4. P. 261–270.
4. *Weber R., Nordine P., Key T., Tangeman J.* Device materials based on Er^{-}, Ho^{-}, Tm^{-}, and Yb-doped rare earth aluminum oxide (REAl™) glass // Proceedings of SPIE. 2003. V4990. P. 70–76.
5. *Антипов Е.А., Балашов В.В., Вебер А.В., Куфтырев Р.Ю., Могулкин А.И., Нигматзянов В.В., Панков А.И., Попов Г.А., Ситников С.А., Хартов С.А.* Выбор конструкционных материалов для высокочастотных ионных двигателей // Электронный журн. “Труды МАИ”. № 65. С. 1–15.
6. *Rosales-Sosa G.A., Masuno A., Higo Y., Inoue H., Yanaba Y., Mizoguchi T., Umada T., Okamura K., Kato K., Watanabe Y.* High elastic moduli of a $54Al_2O_3$–$46Ta_2O_5$ glass fabricated via containerless processing // Scientific Reports. 2015. V. 5. № 15. P. 15233.
7. *Stevensson B., Edén M.* Structural rationalization of the microhardness trends of rare-earth aluminosilicate glasses: Interplay between the Re^{3+} field-strength and the aluminum coordinations // J. Non-Crystalline Solids. 2013. 378. P. 163–167.
8. *Rosenflanz A., Frey M., Endres B., Anderson T., Richards E., Schardt C.* Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides // Nature. 2004. V. 430. P. 761–764.
9. *Kajihara K.* Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses // J. Asian Ceramic Societies. 2013. V. 1. P. 121–133.
10. *Kawaguchi T., Hishikura H., Iura J., Kokubu Y.* Monolithic dried gels and silica glass prepared by the sol-gel process // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 63. P. 61–69.
11. *Es'kin S.V., Kosobudskii I.D., Zhimalov A.B., Ushakov N.M., Kochubei V.I., Zakharevich A.M., Gorbachev I.A., Gorin D.A., Kul'batskii D.M.* Antireflective coatings based on amorphous submicron silica particles for silicate glass: preparation, morphology of surface, optical properties // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8(11–12). P. 756–764.
12. *Yoshimoto K., Masuno A., Inoue H., Watanabe Y.* Transparent and high refractive index La_2O_3–WO_3 glass prepared using containerless processing // J. American Ceramic Society. 2012. V. 95(11). P. 1–4.
13. *Du J.* Molecular dynamics simulations of the structure and properties of low silica yttrium aluminosilicate glasses // J. American Ceramic Society. 2009. V. 92(1). P. 87–95.
14. *Еськин С.В., Кособудский И.Д., Жималов А.Б., Ушаков Н.М., Кульбацкий Д.М., Герман С.В., Музалев П.А.* Антиотражающие покрытия для стекол на основе монослоев из наночастиц аморфного диоксида кремния // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 592–598.

15. *Kosobudskii I.D., Ushakov N.M., Nikitina L.V., Zhimalov A.B., Akhmedova A.S.* Particulars of the sol-gel synthesis of titanium oxide micro- and nanoparticles for creating a composite hybrid antireflection coating on float-glass // Glass and Ceramics. 2018. V. 75(5–6). P. 217–221.
16. *Веляев Ю.О., Захаров В.И., Майоров Д.В.* Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5. С. 763–769.
17. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
18. *Лайнер Ю.А.* Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. 208 с.
19. *Захаров В.И., Калинников В.Т., Матвеев В.А. Майоров Д.В.* Химиков технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. 4.1. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. 181 с.
20. *Velyaev Y., Maiorov D., Kometiani I.* Research on obtaining silica xerogels from nepheline and study of some of their physical and chemical properties // Materials Science Forum. 2020. V. 989. P. 121–126.
21. *Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Kruchinina N.E., Gutul T.D., Sidorenko A.S.* Use of ultrasound for stabilisation of nanodispersed structure of alumosilicic reagents for wastewater treatment // J. Environmental Protection and Ecology. 2018. V. 19(2). P. 638–645.
22. *Gupta V., Miller J.D.* Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 344. P. 362–371.
23. *Kosmulski M.* Electroacoustic study of dispersions containing two types of colloidal particles // J. Colloid and Interface Science. 2013. V. 403. P. 43–48.
24. *Vanitha N., Revathi T., Sivasakthi M., Jeyalakshmi R.* Microstructure properties of poly(phospho-siloxo) geopolymeric network with metakaolin as sole binder reinforced with n-SiO_2 and n-Al_2O_3 // J. Solid State Chemistry. 2022. V. 312. P. 123188.
25. *Solanki A., Singh L.P., Karade S.R., Sharma U.* Mineralogy of tricalcium aluminate hydration with silica nanoparticles // Construction and Building Materials. 2022. V. 340. P. 127707.
26. *Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Матвеев В.А.* Изучение кинетики полимеризации кремниевой кислоты при сернокислотной переработке нефелина // Auditorium. 2014. Т. 1(1). С. 33–38.
27. *Parks G.A., de Bruyn P.L.* The zero point of charge of oxides // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 967–973.
28. *Parthasarathy N., Buffle J.* Study of polymeric aluminium(III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation // Water Research. 1985. V. 19(1). P. 25–36.
29. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity, second ed., Surface chemistry, Academic press, 1982.