

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 54.057, 548.564

И.А. Перовский

СИНТЕЗ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ РУД

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований
УрО РАН № 12-5-027-КНЦ, молодых ученых УрО РАН №14-5-НП-152.*

Перспективы промышленного использования каркасных титаносиликатов связаны со способностью селективного извлечения радионуклидов Cs^{137} , Sr^{90} , Eu^{152} из радиоактивных растворов и с другими направлениями. Приведены данные по гидротермальному синтезу серии каркасных титаносиликатов со структурой ситинакита и натисита, с использованием в качестве прекурсоров кремнисто-титановых концентратов, полученных при переработке лейкоксеновой руды. Исследовано влияние массового соотношения $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, концентрации минерализатора и температурного фактора на состав и кристалличность формирующихся структур. Образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциально сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: гидротермальный синтез; каркасные титаносиликаты; ситинакит; натисит; радионуклиды; обезвреживание радиоактивных отходов.

Россия обладает внушительными запасами титана, но до настоящего времени крупные месторождения не разрабатываются. В этой связи актуальными остаются исследования, направленные на разработку новых технологий переработки титановых руд, в том числе труднообогащаемых и нетрадиционных типов.

В распределенном фонде недр крупнейшие месторождения титана находятся в Республике Коми – Ярегское нефтетитановое месторождение и Пижемское проявление (месторождение) лейкоксеновых руд. Лейкоксен представляет собой агрегаты микрокристаллов титановых минералов (рутил, анатаз, брукит) и кварца [1]. Обилие в рудном материале кремнезема, трудноотделимого от диоксида титана, затрудняет переработку лейкоксеновых руд методами, основанными на промышленности, обзор которых можно найти в работах [1, 2].

Сравнительная оценка предложенных технологических решений позволяет утверждать о большом потенциале в реализации инновационных технологий переработки лейкоксеновых руд Ярегского месторождения. Вторым важным обстоятельством является необходимость наиболее эффективной утилизации кремнисто-титановых отходов обогащения и переработки лейкоксеновых руд, получение новых многофункциональных материалов на основе соединений титана и кремния, а также извлечение редких металлов и редких земель из концентратов.

В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН разрабатывается новая технология обескремнивания лейкоксена с использованием фторидных компонентов. В результате применения такой технологии из товарных флотационных лейкоксеновых концентратов, содержащих 55–65% TiO_2 и 30–35% SiO_2 , получают высокотитановые продукты с содержанием 88–95% TiO_2 и 0,5–1,0% SiO_2 [3]. Комбинация этой технологии с хорошо отработанными процессами золь-гель синтеза позволяет получать новые композиционные (бинарные) материалы на основе оксидов титана и кремния. Такие сложные композиты приобретают все большее распространение, что связано с универсальным характером их

физико-химических и технических характеристик. Они находят широкое применение в специальных красках, композитных материалах, сплавах, а также могут выступать в роли темплат (матриц) для получения микро- и нанопористых каркасных титаносиликатов.

Природные титаносиликаты с гетерокаркасными структурами, как соединения с ионообменными свойствами, представляют особый практический интерес в связи с проблемой захоронения радиоактивных отходов. Основное их предназначение – селективное извлечение радионуклидов Cs^{137} , Sr^{90} , Eu^{152} из радиоактивных растворов. В промышленности давно и в широких масштабах для этих целей используют цеолиты – природные микропористые материалы с тетраэдрическими каркасами. Минералы с гетерокаркасными структурами обладают большей устойчивостью к радиоактивному воздействию и изменению кислотно-основных свойств водных растворов, чем цеолиты. Уникальные свойства титаносиликатов обусловлены наличием ионообменных функциональных групп и специфическими геометрическими параметрами кристаллической решетки. Это определяет интерес к поиску способов синтеза материалов данного класса. Основные эффективно синтезируемые в зарубежной (главным образом американской) промышленности микро- и нанопористые титаносиликаты (ETS-4, IONSIV IE-911, ETS-10 и др.) являются синтетическими аналогами зорита и ситинакита, открытых в Хибинском и Ловозерском щелочных комплексах сотрудником Геологического института КНЦ РАН Ю.П. Меньшиковым и его коллегами [4].

Целью работы является оценка возможности получения титаносиликатов с гетерокаркасной структурой из продуктов переработки лейкоксеновых руд. В настоящей работе рассмотрен процесс гидротермального синтеза титаносиликатов со структурой ситинакита и натисита.

Экспериментальная часть. В качестве основного метода синтеза титаносиликатов был выбран гидротермальный автоклавный синтез с применением в качестве темплата, кремнисто-титанового концентрата,

полученного по оригинальному фтораммонийному способу переработки лейкоксенового концентрата, описанному нами в [3]. В данной работе в качестве исходного материала был использован флотационный лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав лейкоксенового концентрата

Содержание оксидов, мас. %								
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	K ₂ O	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
56,52	36,17	3,44	2,87	0,17	0,13	0,63	0,03	0,04

Минеральный состав лейкоксена по результатам РФА представлен в основном рутилом и кварцем. Рентгенограммы получены по методу порошка на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с излучением Cu K α в интервале углов отражения 2 θ от 5 до 60. Расшифровка рентгенограмм полученных образцов проводилась с использованием кристаллографической базы для минералов и структурных аналогов МИНКРИСТ [5].

В результате фтораммонийного способа обескремнивания лейкоксенового концентрата получают высокотитановые концентраты (табл. 2), пригодные для переработки в пигментный диоксид титана по хлорному способу и для других направлений использования.

Таблица 2
Химический состав титанового концентрата

Содержание оксидов, мас. %								
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	K ₂ O	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
85,73	0,80	8,90	2,57	0,50	0,13	1,22	0,03	0,12

Минеральный состав обескремненного титанового концентрата, по данным РФА, представлен преимуще-

ственно фазами рутила и анатаза с незначительным количеством кварца, оставшимся, очевидно, в виде микроскопических, нескрытых включений. Важным моментом является устойчивое накопление в титановых концентратах оксидов редких металлов и редких земель.

Одной из стадий фторидной технологии переработки лейкоксена является водное выщелачивание, позволяющее перевести неразложившиеся фторидные комплексы кремния и титана в раствор. Получение гидратированных осадков (кремнисто-титановых концентратов) из фильтрата осуществлялось путем постепенного дозирования водного раствора аммиака ($\approx 17\%$) в фильтрат, с контролем значения pH. По окончании дозирования суспензию перемешивают в течение часа. Для изучения влияния гидролизующего агента на состав, адсорбционно-структурные свойства гидратированного осадка использовали два разных способа его получения. В частности, изменили способы фильтрования. В одном из них полученную суспензию фильтровали, промывая большим количеством воды до нейтральной среды, полученный осадок (образец № 1) высушивали при 100°C. По другому способу, после полного осаждения, суспензию фильтровали на бумажном фильтре. Полученный осадок (образец № 2) предварительно не промывали, а сушили при 100°C в течение трех часов.

Осадки, высушенные при 100°C, по данным РФА, представлены рентгеноаморфной фазой. По данным ДСК (рис. 1, а, б), удаление воды в образце № 1 происходит до 500°C, при этом масса изменяется в небольшом интервале 10–15% и после прокаливании до 800°C образец № 1 сохраняет аморфный характер структуры. Образец № 2 по данным ДСК содержит до 60% воды, имеющей различную природу (структурно связанную и свободную), прокалывание до 300°C ведет к структурным преобразованиям с формированием фазы анатаза.

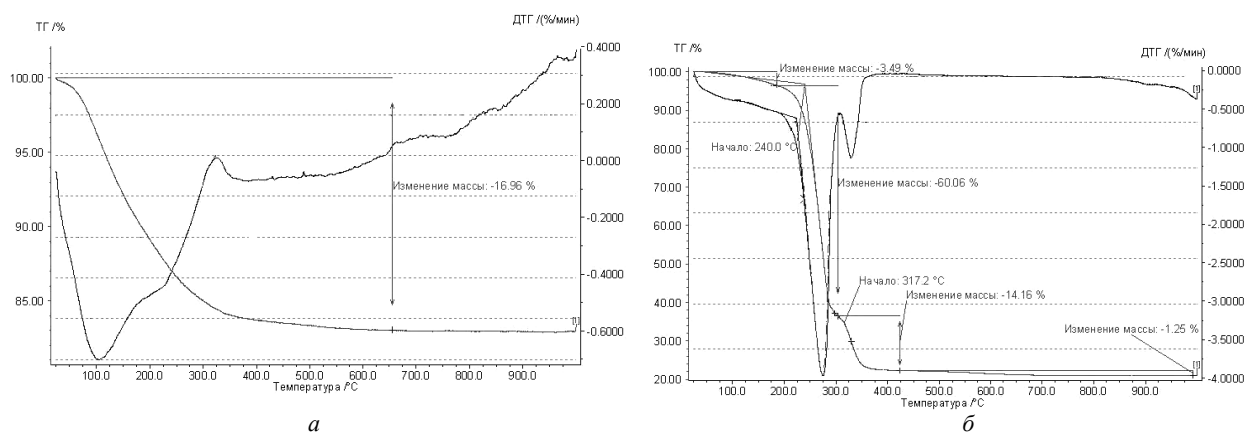


Рис. 1. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии: а – образец № 1; б – образец № 2

Методом БЭТ по изотермам адсорбции–десорбции азота определена удельная поверхность ($S_{уд}$) частиц твердой фазы (дегазация при 100°C). Установлено, что для образца № 1 $S_{уд}$ колеблется от 300 до 350 м²/г, в то же время для образца № 2 $S_{уд}$ составляет всего 35 м²/г. По данным рентгенофлуоресцентного анализа (в пересчете на основные оксиды), в обоих типах осадков содержание диоксида кремния составляет 65–70%, диоксида титана –

25–30%, сопутствующими компонентами являются окислы железа, алюминия, ниобия, циркония. В работе [6] было рассмотрено влияние механоактивации исходного лейкоксена на степень фторирования. Показано, что, изменяя степень измельчения лейкоксена, можно получить титановые концентраты с содержанием диоксида титана 92–95%. В результате такого подхода на выходе после водного выщелачивания получают гидратированные

осадки со значительными изменениями в составе: 30–35% диоксида кремния и 60–55% диоксида титана.

В основе гидротермального синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде или других растворителях при повышенных температуре и давлении. Метод позволяет варьировать в достаточно широких пределах формой и размерами получаемых кристаллитов за счет изменения температуры, состава растворов, присутствия примесей-модификаторов; проводить процесс при относительно низких температурах (ниже 300°C), что позволяет существенно снизить энергозатраты.

Процесс формирования титаносиликатов проводили в автоклаве с тefлоновой ячейкой при повышенной температуре. Для проведения синтеза использовали автоклав емкостью 100 мл, степень заполнения составляла 80%. В качестве минерализатора использовали раствор NaOH. Навеску порошка гидратированного осадка с $S_{уд} \approx 350 \text{ м}^2/\text{г}$ смешивали с раствором NaOH с заданной концентрацией. Автоклав помещали в разогретую печь, продолжительность синтеза составляла 12 ч. По окончании синтеза автоклав охлаждали на воздухе вне печи до комнатной температуры. Образцы продукта извлекали, 4–5 раз промывали дистиллированной водой, затем высушивали при 100°C.

В процессе работы было исследовано влияние концентрации минерализатора на формирование структуры синтезируемых титаносиликатов, мольного отно-

шения $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, а также температуры как ключевого параметра синтеза.

Синтезированные образцы исследовали методами рентгеновского анализа на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU, сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 LMN, определение удельной поверхности образцов проводили на приборе NOVA 1200e по методу БЭТ, основанному на измерении равновесной адсорбции азота.

Результаты и обсуждение. В ходе проведенных экспериментов было установлено влияние различных факторов на формирование структуры титаносиликатов. На первом этапе было установлено влияние концентрации минерализатора. Для этого навеску порошка с мольным соотношением $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, равным 3:1 и с $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, смешивали с раствором NaOH с концентрацией от 0,37 до 2 М. Реакционную смесь помещали в автоклав. Синтез проводили в течение 12 ч при температуре 250°C. Согласно данным РФА, показанным на рис. 2, в процессе гидротермального синтеза увеличение концентрации щелочи приводит к структурным превращениям и формированию кристаллической фазы, соответствующей природному аналогу натисита со структурной формулой $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, и промежуточной фазы паранатисита. Основные пики полученных титаносиликатов хорошо согласуются с эталонными кристаллографическими данными.

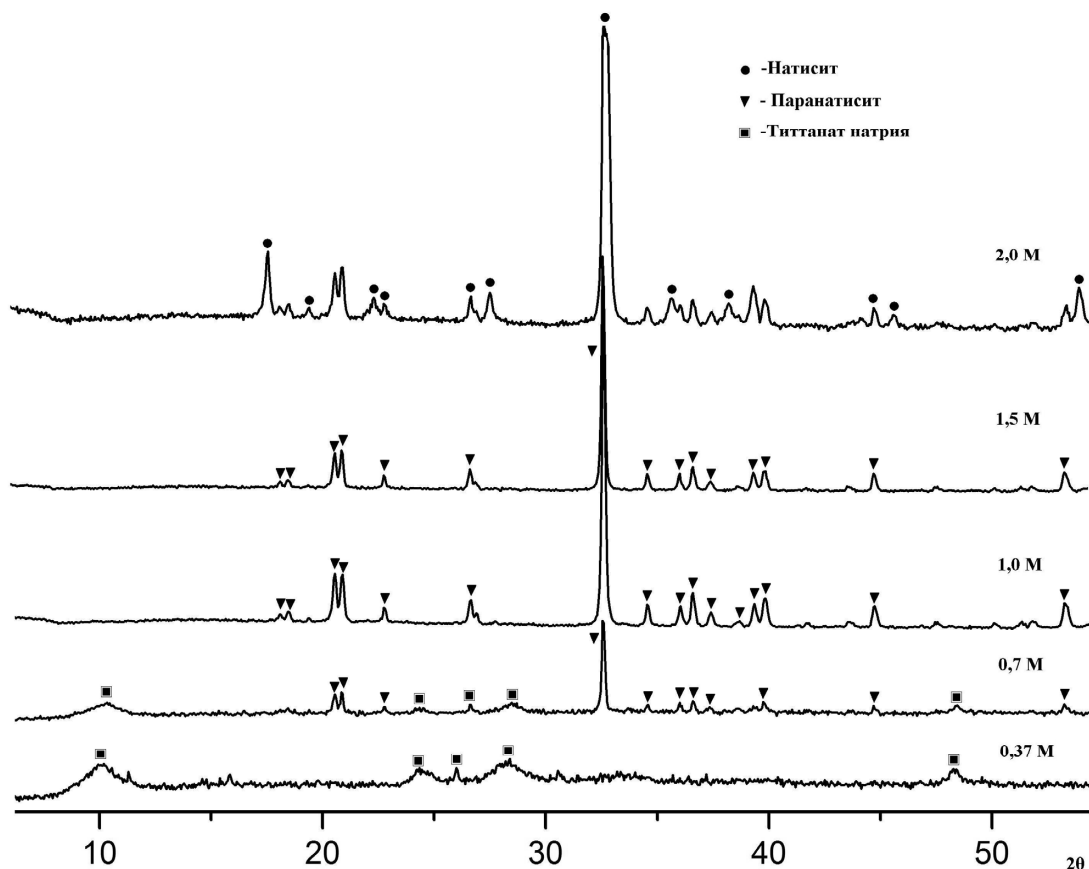


Рис. 2. Дифрактограммы порошков, синтезированных обработкой аморфных кремнисто-титановых концентратов при 250°C в течение 12 ч с разной концентрацией минерализатора

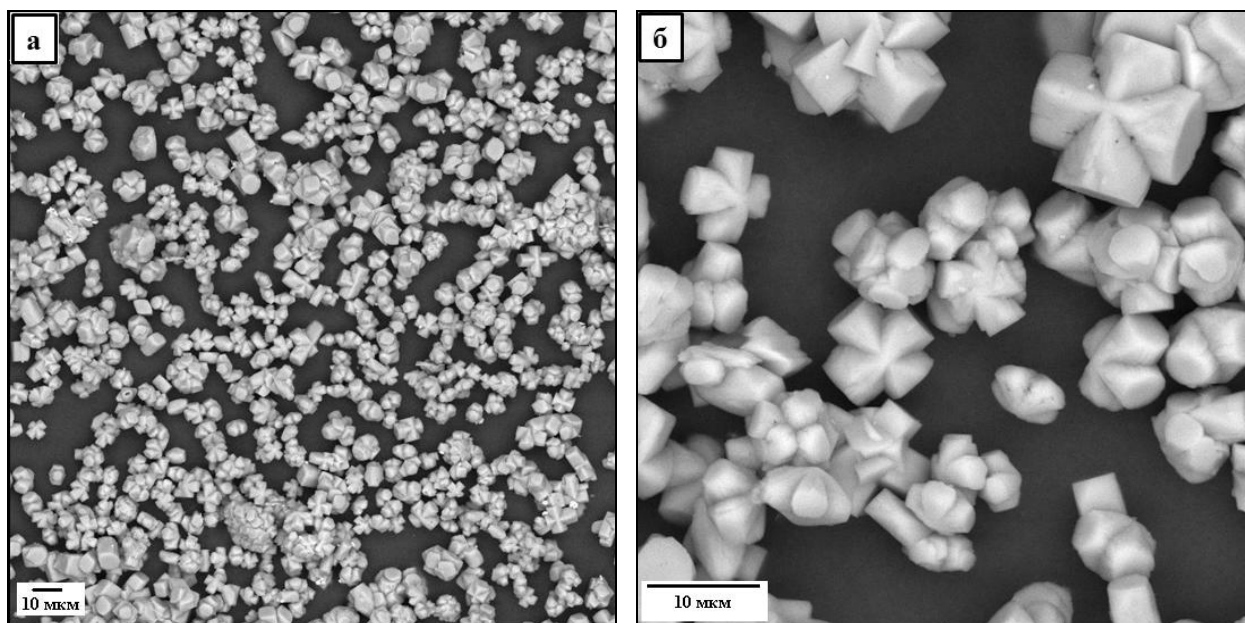


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов синтезированного натисита, полученного в процессе гидротермального синтеза в течение 12 ч

По данным СЭМ (рис. 3, *а, б*), натисит формируется в виде кристаллических сrostков, а средний размер частиц составляет 10–15 мкм. По химическому составу полученные продукты также соответствуют фазе натисита.

Дальнейшим шагом было выявление влияния мольного соотношения $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$ на формирование кристаллической структуры. Образец гидратированного порошка с мольным соотношением $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, равным 1:1, смешивали с раствором 1,5 М и 2 М раствором щелочи. Условия синтеза не изменяли. По результатам расшифровки данных РФА, представленным на рис. 4,

при концентрации щелочи 1,5 М происходит формирование фазы ситинакита.

С ростом концентрации щелочи кристалличность образца увеличивается, рентгенофазовый анализ образца, полученного при синтезе в 2 М растворе NaOH (рис. 5), показал наличие рефлексов в области больших углов, соответствующих линиям ситинакита.

Поверхность и форма частиц синтезированных продуктов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Размер кристаллов варьируется от 4 до 7 мкм (рис. 6, *а, б*).

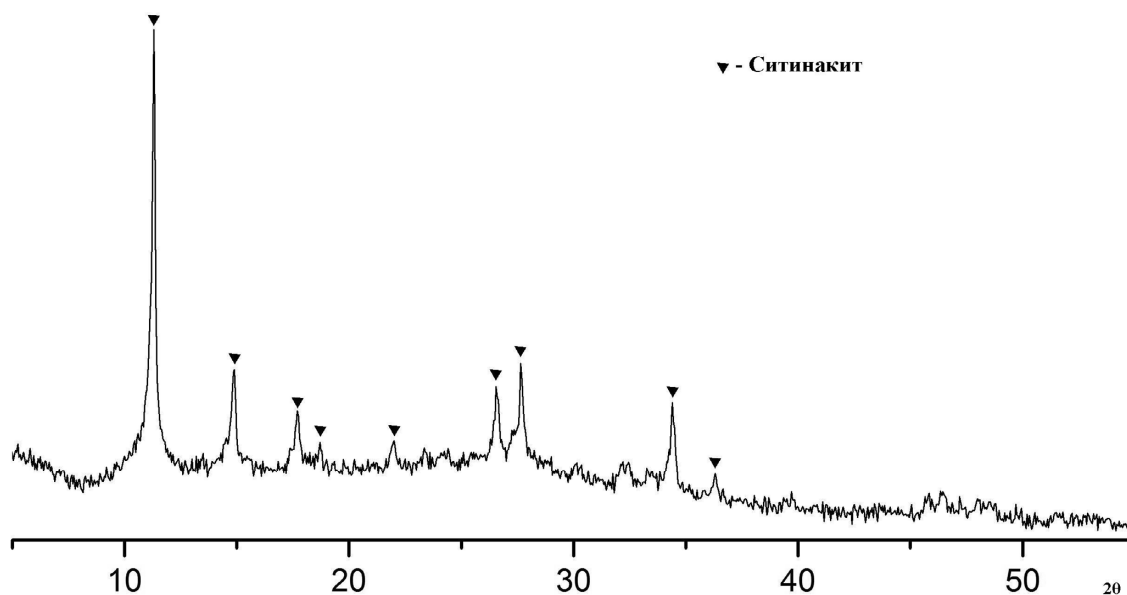


Рис. 4. Дифрактограмма порошка ситинакита, синтезированного в 1,5 М растворе NaOH

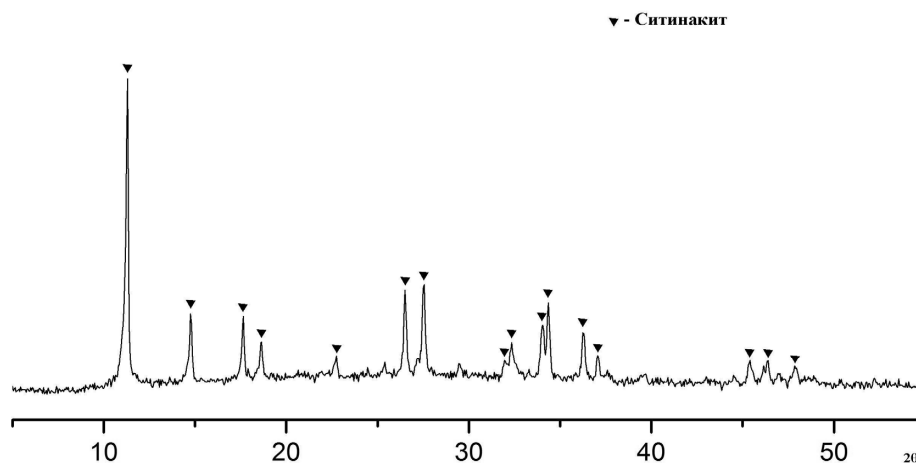


Рис. 5. Дифрактограмма порошка ситиенакита, синтезированного в 2 М растворе NaOH

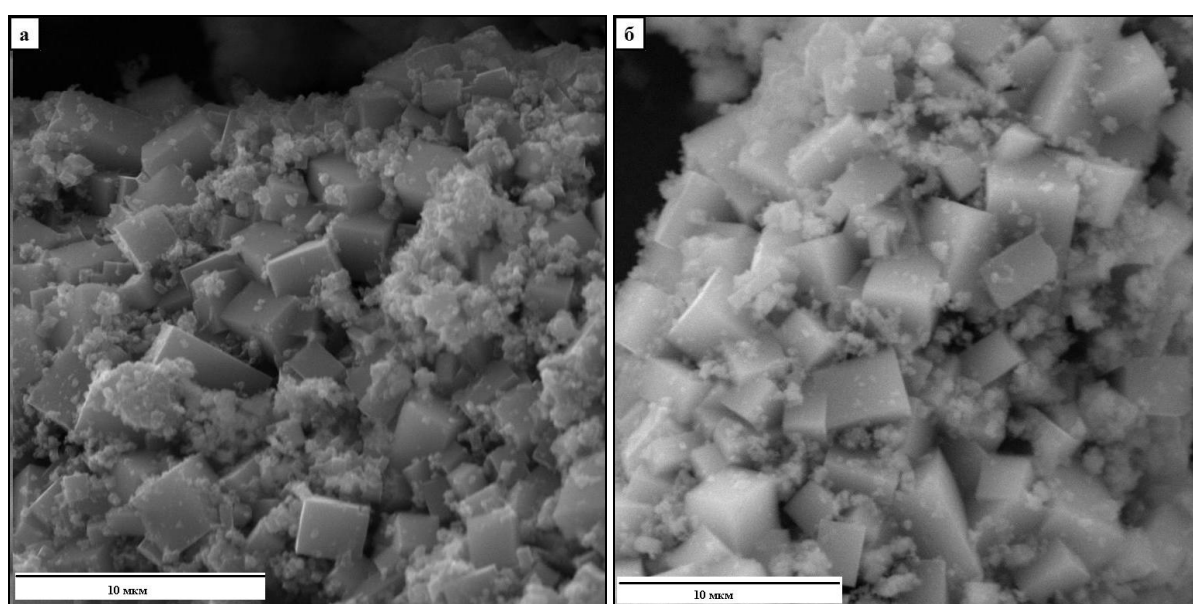


Рис. 6. Электронные микрофотографии синтезированных кристаллов ситиенакита:
а – образец, полученный в 1,5 М растворе NaOH; б – образец, полученный в 2 М растворе NaOH

Температура гидротермального процесса – один из ключевых параметров, контролирующих синтез и влияющий на характеристики формирующихся структур.

Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температуре 170, 210 и 250°C, время синтеза составляло 12 ч, мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ в гидратированном осадке 1:1, $S_{\text{уд}}$, 350 м²/г. По данным РФА (рис. 7), образцы, синтезированные при 170 и 210°C, имеют слабокристаллический характер, рентгеновские максимумы соответствуют структуре ситиенакита. Повышение температуры обработки до 250°C (рис. 7) приводит к появлению рентгеновских максимумов, отвечающих исключительно ситиенакиту.

Косвенным подтверждением увеличения степени кристалличности образцов с ростом температуры синтеза является значительное уменьшение величины удельной площади поверхности синтезированных образцов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Удельная поверхность частиц
при различной температуре синтеза**

Образец	Условия синтеза	Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, м ² /г (БЭТ)
а	170°C, 12 ч	210
б	210°C, 12 ч	180
в	250°C, 12 ч	40

На рис. 8 представлены электронные микрофотографии синтезированных порошков. В процессе увеличения температуры происходит формирование кубовидных и короткопризматических кристаллов.

Полученные в работе результаты показывают возможность эффективного применения гидротермального синтеза для получения титаносиликатов при использовании в качестве прекурсоров кремнисто-титановых промежуточных продуктов, образующихся при переработке лейкоксеновых руд.

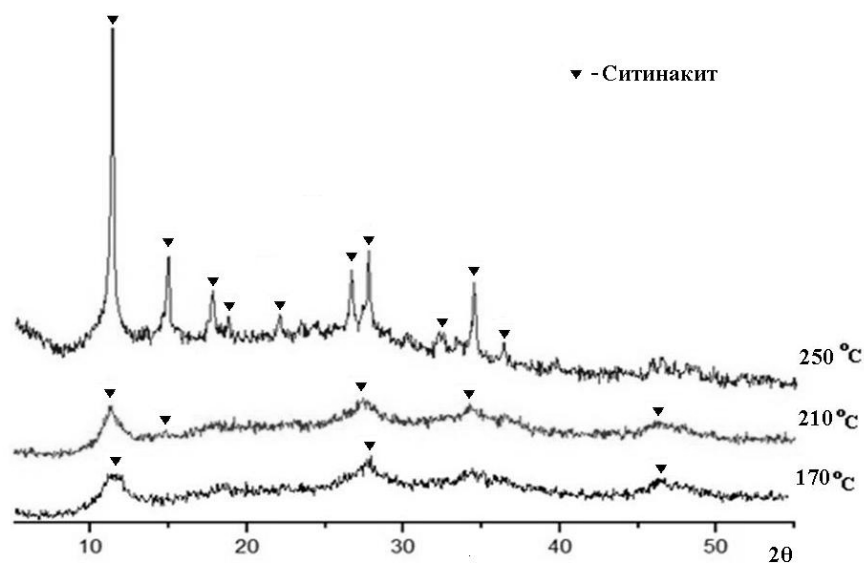


Рис. 7. Дифрактограммы синтезированных порошков при 170, 210 и 250°C

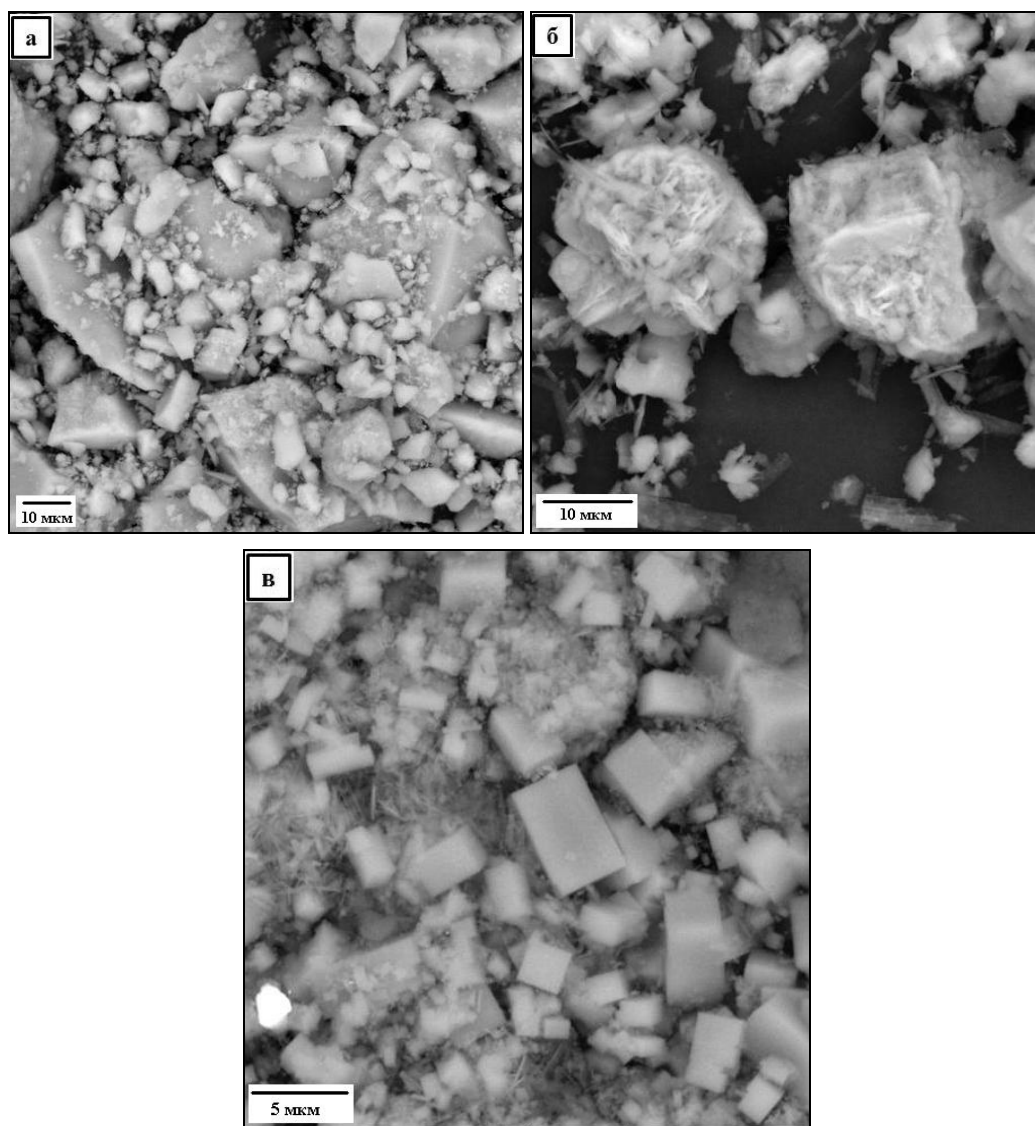


Рис. 8. Электронные микрофотографии синтезированных порошков в течение 12 ч при: а – 170°C; б – 210°C; в – 250°C

Это, во-первых, расширяет перечень потенциально получаемых из лейкоксеновых руд новых функциональных материалов. Во-вторых, появляется возможность

утилизации значительного количества промежуточных продуктов, циркулирующих в процессе, и отходов в высокоценные материалы.

Выводы. Синтезированные титаносиликаты охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа.

Установлено, что мольное отношение основных компонентов – оксидов кремния и титана ($\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$) – в гидратированном осадке влияет на формирование кристаллической структуры продуктов.

Образование титаносиликата со структурой натисита происходит при мольном соотношении 3:1, при соотношении 1:1 формируется фаза ситинакита. В обоих случаях щелочная среда и относительно высокая температура в 250°C обеспечивают стабильность кристаллизации. Снижение температуры синтеза приводит к уменьшению степени кристалличности образцов, но не влияет на фазовый состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 213 с.
2. Рябков Ю.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Назарова Л.Ю. и др. Разработка научных основ технологий комплексной переработки кварц-рутилового сырья для функциональных наноматериалов на основе соединений титана и кремния // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2013. Т. 13, № 1. С. 19–24.
3. Перовский И.А., Игнатьев Г.В. Фтораммонийный способ обескремнивания лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии: сб. ст. по материалам докл. VII Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. С. 110–116.
4. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза / А.И. Николаев, Г.Ю. Иванюк, С.В. Кривовичев и др. // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 3. С. 51–62.
5. МИНКРИСТ. URL: <http://www.database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>
6. Перовский И.А. Эффективность применения механоактивации лейкоксового концентрата при его обескремнивании фтораммонийным способом // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: материалы 20-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 176–183.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 21 мая 2014 г.

SYNTHESIS OF TITANOSILICATES FROM LEUCOXENE ORES

Tomsk State University Journal. No. 384 (2014), 182–188. DOI: 10.17223/15617793/384/32

Perovskiy Igor A. Institute of Geology Komi Science Center, Ural Branch Russian Academy of Sciences (Syktывkar, Russian Federation). E-mail: igor-perovskiy@yandex.ru

Keywords: hydrothermal synthesis; tectotitanosilicates; sitinakite; natisite; radionuclides.

Natural tectotitanosilicates as compounds with ion-exchange properties are of particular practical interest in connection with the problem of radioactive waste disposal. Tectotitanosilicates are widely used in industry as selective adsorbent of radionuclides (Cs^{137} , Sr^{90} , Eu^{152}) from radioactive solutions. In the industry zeolites have been widely used now for these purposes as natural microporous materials with tetrahedral structure. Minerals with hetero-frame structures are more resistant to radiation influence and change of acid-base properties of aqueous solutions than zeolites. The unique properties of titanosilicates are caused by existence of ion-exchange functional groups and specific geometrical lattice constants. The aim of the study is the assessment of a possibility of obtaining titanosilicates with hetero-frame structure from the siliceous-titanium concentrate being a product of processing of leucoxene ores. The results of the hydrothermal synthesis of a series of tectotitanosilicates with the structure of sitinakite and natisite are presented in the paper. Hydrothermal autoclave synthesis was used as the main synthesis method. Siliceous-titanium concentrate prepared according to the original ammonium fluoride technology of leucoxene ores processing developed in the Institute of Geology of Komi Science Center was used as a template. The process of titanosilicates forming is carried out in a teflon-lined autoclave at an elevated temperature. For the synthesis a 100 ml autoclave was chosen, the degree of filling was 80 %. Sodium hydroxide solution was used as mineralizer. We investigated the influence of mineralizer concentration on the structure of the obtained titanosilicates, the molar ratio of $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, and temperature as a key parameter of the synthesis providing stability of a crystallization. The synthesized samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the molar ratio of the basic components – silica and titanium oxides ($\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$) in the hydrated precipitate influences the formation of the crystalline structure of the products. Formation of titanosilicates with natisite structure takes place at a molar ratio of 3:1, with a ratio of 1:1 the sitinakite phase is formed. In both cases, the alkaline environment and a relatively high temperature of 250°C provide stability of crystallization. Temperature decrease leads to a synthesis of samples with less crystallinity, but does not affect the phase composition.

REFERENCES

1. Ignat'ev V.D., Burtsev I.N. *Leykoksen Timana: mineralogiya i problemy tekhnologii* [Timan leucoxene: mineralogy and engineering problems]. St. Petersburg: Nauka Publ., 1997. 213 p.
2. Ryabkov Yu.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V., Nazarova L.Yu. et al. Working out of scientific bases of technologies of complex processing of quartz-rutile raw materials for functional nanomaterials on the basis of titanium and silicon compounds. *Izvestiya Komi nauchnogo tsentra UrO RAN*, 2013, vol.13, no.1, pp. 19–24. (In Russian).
3. Perovskiy I.A., Ignat'ev G.V. [Fluorammoniacal desilicization of leucoxene concentrate in Yaregskoye field]. *Prognoznaya otsenka tekhnologicheskikh svoystv poleznykh iskopaemykh metodami prikladnoy mineralogii: Sbornik statey po materialam dokladov VII Rossiyskogo seminar po tekhnologicheskoy mineralogii* [Predictive estimate of technological properties of minerals by applied mineralogy methods. Proc. of 7th Russian seminar of process mineralogy]. Petrozavodsk: Karelian Scientific Centre RAS, 2013, pp. 110–116. (In Russian).
4. Nikolaev A.I., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. et al. Nanoporistye titanosilikaty: kristallokhimiya, usloviya lokalizatsii v shchelochnykh massivakh i perspektivy sinteza [Nanoporous titanosilicates: crystal chemistry, localization conditions in alkaline massifs and prospects synthesis]. *Vestnik Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2010, no. 3, pp. 51–62.
5. MINKRIST [MINCRYST]. Available at: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>
6. Perovskiy I.A. [Effectiveness of mechanical activation of leucoxene concentrate for its fluorammoniacal desilicization]. *Struktura, veshchestvo, istoriya litosfery Timano-Severoural'skogo segmenta: Materialy 20-oy nauchnoy konferentsii* [Structure, substance, history of lithosphere of Timan-Northern segment. Proc. of the 20th Scientific Conference]. Syktывkar: Geoprint Publ., 2012, pp.176–183. (In Russian).

Received: 21 May 2014