

УДК 661.882:668.816

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАРКАСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ИВАНЮКИТ

Л. Г. Герасимова*, член-корреспондент РАН А. И. Николаев,
Е. С. Щукина, М. В. Маслова

Поступило 03.12.2018 г.

Для разработки технологии новых видов сорбентов с каркасной структурой, подобной минералу иванюкиту — $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$, изучено фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ в условиях её гидротермальной обработки. Избыточное количество кремния и натрия по отношению к титану с зарядом III и IV и щелочная среда pH до 12 обеспечивают “пересыщение” солевой массы и регулируют скорость формирования осадков, стабилизируя их фазовый состав, структуру и поверхностные свойства. Специфика взаимосвязи тетраэдров SiO_4 и октаэдров TiO_6 в иванюките способствует образованию каналов, где находятся Na^+ и молекулы воды. Этот факт в сочетании с развитой мезопористой поверхностью частиц позволяет использовать синтетический иванюкит как эффективный ионообменник.

Ключевые слова: сорбент, каркасная структура, минерал иванюкит, фазообразование, мезопористая поверхность.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524873289-292>

Природные щелочные титаносиликаты (ТС) и их синтетические аналоги весьма интересны для учёных и практиков. Интерес обусловлен специфической структурой таких материалов и соответственно универсальными свойствами, в частности их способностью сорбировать одно-, двухзарядные катионы. Синтетические ТС превосходят широко используемые для сорбции цеолиты по термической и радиационной стабильности, селективности и более высоким сорбционным характеристикам. Первая информация о синтезе минералоподобных ТС, которые проявляли свойства молекулярных сит, появилась в 1967 г. [1, 2]. В настоящее время за рубежом ТС производятся в промышленном масштабе, например ETS-4 [3, 4] со структурой минерала зорит или его модифицированную форму — ETS-10 [5], IONSIV IE-911 со структурой минерала ситинакит [6]. Несмотря на это, поиск новых видов ТС-минералов и разработка условий их синтеза проводятся достаточно интенсивно. В частности, интерес представляют минералы с общим названием “иванюкиты”, которые были открыты в уртилах месторождения Коашва (Кольский полуостров). Структура минерала иванюкита представлена на рис. 1 [7].

Как правило, для синтеза ТС берут особо чистые и в связи с этим дорогие реагенты, что значительно повышает стоимость и ограничивает их широкое применение. Нами разработана инновационная технология производства иванюкита, которая по технологической, экологической и экономической значимости превосходит известные способы, поскольку основана на использовании доступного титаносодержащего сырья и современных технологических приёмов, обеспечивающих высокие сорбционные свойства конечного продукта. Описание

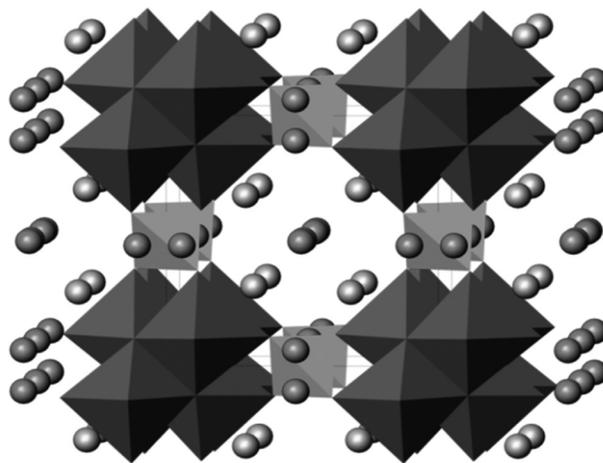


Рис. 1. Кристаллическая структура минерала иванюкита. Тетраэдры SiO_4 (серые), октаэдры TiO_6 (чёрные) образуют каркас. Молекулы воды и катионы натрия находятся во внекаркасном пространстве (каналы). $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Si}/\text{Ti} = 0,7/1$; $\text{Na}/\text{Ti} = 1/1$).

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Танаева
Кольского научного центра Российской Академии наук,
Апатиты Мурманской обл.

*E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

технологии является предметом настоящего сообщения. Для проведения экспериментов мы использовали титановую соль — аммоний сульфат титанила — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — СТА, которую получали из титанита, выделенного из отходов обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд [8, 9]. Приготовленный из СТА раствор (концентрация, моль/л: TiO_2 — 1; H_2SO_4 — 1,1–1,5) восстанавливали добавкой в него порошка Zn или Fe или постоянным током для частичного перевода Ti^{4+} (примерно на 25–30%) в менее реакционно активный Ti^{3+} [10]. Источником кремния служил раствор жидкого стекла (силиката натрия) концентрации, мас. %: SiO_2 — 31,8; Na_2O — 10,1 с плотностью — 1,46 г/дм³. Заданный показатель pH при синтезе регулировали добавкой щёлочи NaOH. Смешением названных компонентов мы готовили гелеобразный прекурсор, который помещали в автоклав и подвергали его гидротермальной обработке для формирования кристаллического осадка, состав которого устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000.

Состав минерала иванюкит соответствует формуле $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Мольное отношение Si/Ti и Na/Ti равно 0,7 и 1,0. Мы установили, что проведение синтеза со стехиометрическим расходом компонентов не позволяет получить продукт со структурой, аналогичной минералу иванюкиту. Далее мы провели исследования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ с изменением массового расхода компонентов Na и Si (в молях), определяющих солевое содержание системы и обеспечивающих её “пересыщение” как основного условия необходимого для формирования кристаллической фазы [11]. Фиксированными были массовый расход Ti — 1 моль/л и показатель pH 12. Продолжительность гидротермального синтеза составляла 5 сут при температуре 200 °С, давление порядка 18–20 атм. Условия синтеза выбраны на основании предварительных поисковых исследований.

Изучив процесс фазообразования в щелочной системе и проанализировав полученные результаты, мы изобразили выявленную зависимость в координатах состав системы — состав твёрдой фазы (рис. 2 [12]). В качестве характеристики “состав твёрдой фазы” приняли фазовый состав осадков, выделяемых в процессе гидротермального синтеза. Полученное кристаллизационное поле состоит из девяти областей. Нами отмечено, что в области VI, ограниченной изменением мольных концентраций Si и Na соответственно 3,8–5,3 и 3,8–4,8, формируется твёрдая фаза в виде двух структурных разновидностей иванюкита. Иванюкит с тригональной структурой кристаллов

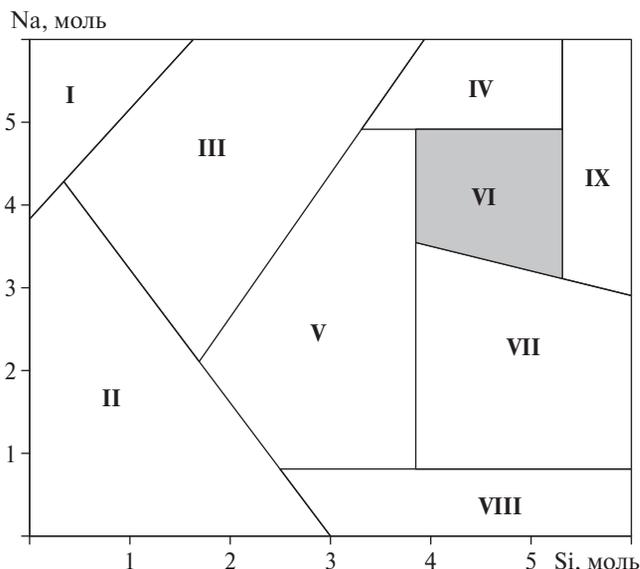


Рис. 2. Кристаллизационное поле щелочных титано-силикатных твёрдых фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Характеристика фазового состава твёрдых фаз в зонах: I — $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (натисит) + TiO_2 (анатаз); II — $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ситинакит) + SiO_2 (кварц) + TiO_2 (анатаз); III — $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит); IV — $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит) + $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т); V — $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т) + $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит) + $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ситинакит); VI — $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т) + $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-С); VII — $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т) + $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (зорит); VIII — SiO_2 (кварц) + неидентифицированная Ti–Si фаза; IX — SiO_2 (кварц) + $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (иванюкит-Т).

соответствует формуле $\text{Na}_4(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а с кубической структурой — $\text{Na}_3\text{H}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [13]. Их массовое отношение в составе осадков по данным РФА изменяется в пределах 0–2 : 1. В достаточно широкой области III кристаллизуется монофазный осадок со структурой, подобной минералу зориту $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Во всех других областях системы формируются поликомпонентные осадки, содержащие в различном количестве титаносиликатные фазы (натисит, ситинакит, зорит, иванюкит), TiO_2 (анатаз), SiO_2 (кварц).

Определение области фазообразования щелочного титаносиликата со структурой иванюкита позволило нам оптимизировать концентрационные параметры его гидротермального синтеза, при соблюдении которых мы получили три образца для исследования. Предварительно проводили их водную промывку и сушку при 65–70 °С.

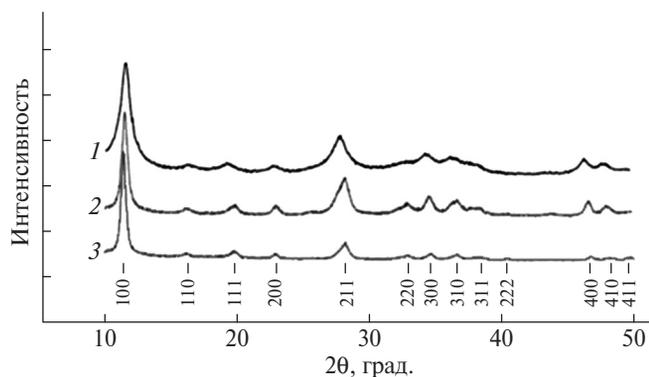


Рис. 3. Дифрактограмма образцов (табл. 1).

Дифрактограммы исследуемых образцов иванюкита практически идентичны (рис. 3). Присутствие в них структурных разновидностей иванюкита подтверждается тем, что основной пик (100) у образцов смешанной структуры 1 и 2 слегка смещён вправо, а интенсивность пика (211) заметно слабее у образца 3, в котором отсутствует иванюкит с тригональной структурой. С помощью растрового микроскопа мы установили размер кристаллических частиц иванюкита (рис. 4), который изменяется в достаточно узком интервале 12–18 мкм. Их поверхностные свойства определяли на приборе TriStar 3020 по ме-

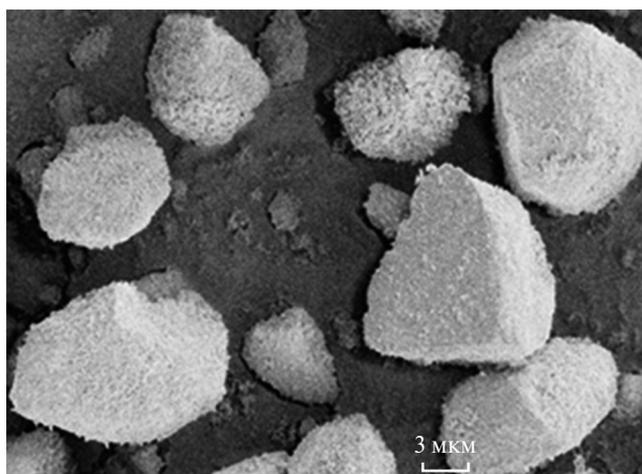


Рис. 4. СЭМ-изображение образца 2 (табл. 1).

туду БЭТ, основанному на адсорбции-десорбции азота (табл. 1).

Высокие показатели удельной поверхности синтетического иванюкита ($S_{уд}$ 138–157 м²/г) и пористости ($V_{пор}$, общий объём пор — 0,72–0,83 см³/г), а также наличие подвижных внекаркасных катионов Na⁺ и молекул воды оказывают положительное влияние на скорость и полноту обменных процессов, протекающих в сорбционных системах. Мы определили сорбционную ёмкость (СОЕ) иванюкита (образец 2) по отношению к катионам Cs⁺, Sr²⁺ и Co²⁺, используя традиционную методику [14], и получили достаточно высокие показатели СОЕ, мг-экв/г: Cs⁺ — 3; Sr²⁺ — 4,2; Co²⁺ — 3,4. Этот факт позволяет сделать вывод о перспективности эффективного использования разработанного сорбента в процессах ионного обмена.

Получен патент на изобретение [15], и производится монтаж пилотной установки для реализации разработанной технологии, интерес к которой проявляется не только у отечественных, но и у зарубежных потребителей. В частности, проводятся переговоры с японской фирмой “CHEMICAL FORCE Co., Ltd”, работающей по вопросам очистки стоков от радионуклидов на АЭС Фукусима.

Таким образом, нами впервые разработана и научно обоснована инновационная технология получения нового адсорбента в виде щелочного титаносиликата с каркасной структурой, подобной минералу иванюкиту. Показано, что избыточное количество кремния по отношению к титану, находящегося в трёх- и четырёхзарядном состоянии, а также щелочная среда pH до 12 способствуют “пересыщению” солевой массы в системе Na₂O–TiO₂–H₂SO₄–SiO₂–H₂O, что позволяет регулировать процесс фазообразования, стабильность фазового состава, структуры и поверхностных свойств конечного продукта. Специфика взаимосвязи тетраэдров SiO₄ и октаэдров TiO₆ в иванюките обеспечивает образование каналов, в которых находятся катионы Na⁺ и молекулы воды. Всё это в дополнении к развитой мезопористой поверхности частиц создаёт условия для ши-

Таблица 1. Поверхностные характеристики образцов

№ образца	Условия получения образцов иванюкита в области VI	Исследованные свойства		
		$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм (min-max)
1	3,9Na:Ti:4Si:160H ₂ O иванюкит-Т + иванюкит-С	157,4±1,1	0,73	17,0±0,1 (2,1–60,4)
2	4Na:Ti:4,5Si:160H ₂ O иванюкит-Т + иванюкит-С	143,3±1	0,75	18,1±0,2 (2,9–62,3)
3	4,5Na:Ti:5Si:160H ₂ O иванюкит-С	146,9±1	0,81	16,8±0,1 (4,3–58,9)

рокого использования иванюкита в качестве нового эффективного ионообменника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3329481 США, МПК В01J29/89, С01В39/08. Crystalline Titano-Silicate Zeolites / Dean A. Y., Yorba L.; Union Oil Company of California. № 318829; заявл. 18.10.63; опубл. 04.07.67.
2. Пат. 4853202 США, МПК С10В33/24. Large-Pored Crystalline Titanium Molecular Sieve Zeolites / Kuznicki S. M.; Engelhard Corp. № 94237; заявл. 08.09.87; опубл. 01.08.89.
3. Wang X., Jacobson A. J. Crystal Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10 Refined from Single Crystal X-ray Diffraction Data // Chem. Commun. 1999. Iss. 11. P. 973–974.
4. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Шукина Е. С., Маслова М. В., Селиванова Е. А. Каркасные титаносиликаты, синтез и сорбционные свойства // Перспективные материалы. 2014. № 3. С. 21–27.
5. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Jr A. S. Hydrothermal Synthesis of Titanosilicate ETS-10 Using $Ti(SO_4)_2$ // Micropor. Mesopor. Mat. 2005. V. 81. Iss. 1–3. P. 1–10.
6. Перовский И. А., Бурцев И. Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения // Вестн. ИГ Коми НЦ РАН. Сыктывкар. 2013. № 3. С. 16–19.
7. Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А. Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T // ЗРМО. 2010. № 5. С. 79–88.
8. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Шукина Е. С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // Хим. технология. 2008. № 6. С. 241–244.
9. Лазарева И. В., Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Охрименко Р. Ф. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 1. С. 18–21.
10. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Maslova M. V., Shchukina E. S. Synthesis of a Titanium (IV)-Based Sorbent and Potentialities of its Usage for Extracting Cations of Non-Ferrous Metals // Non-ferrous Metals. 2017. № 2. P. 32–36.
11. Ivanovici S., Kickelbick G. Synthesis of Hybrid Polysiloxane- MO_2 ($M = Si, Ti, Zr$) Nanoparticles through a Sol-Gel Route // J. Sol-Gel Sci. and Technol. 2008. V. 46. Iss. 3. P. 273–280.
12. Pavel C. C., Vuono D., Catanzaro L., et al. Synthesis and Characterization of the Microporous Titanosilicates ETS-4 and ETS-10 // Micropor. Mesopor. Mat. 2002. V. 56. Iss. 2. P. 227–239.
13. Yakovenchuk V. N., Nikolaev A. P., Selivanova E. A., et al. Ivanyukite-Na-T, Ivanyukite-Na-Ca, Ivanyukite-K, and Ivanyukite-Cu: New Microporous Titanosilicates from the Khibiny Massif (Kola Peninsula, Russia) and Crystal Structure of Ivanyukite-Na-T // Amer. Mineral. 2009. V. 94. P. 1450–1458.
14. Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Князева А. И. Синтез сорбента на основе гидратированного гидроксооксититана // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 1–7.
15. Пат. 2567314 РФ, МПК С01G 23/00, С01В33/20 (2006.01). Способ получения кристаллического титаносиликата / Калашникова Г. О., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. и др.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И. В. Тананаева Кольского науч. центра РАН, Федер. гос. бюджетное учреждение науки Кол. науч. центр РАН. № 2014114241/05; заявл. 10.04.14; Опубл. 10.11.201. Бюл. № 31.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF FRAMED TITANOSILICATES WITH A STRUCTURE OF IVANYUKITE MINERAL

L. G. Gerasimova, Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev,
E. S. Shchukina, M. V. Maslova

Tananaev Institute of Chemistry, Subdivision of the Federal Research Centre Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russian Federation

Received December 3, 2018

The phase formation in the $Na_2O-TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_2O$ system during hydrothermal has been studied. The obtained data were used for the producing of a new type of sorbents with a frame structure similar to the mineral ivanyukite. Excess amounts of silicon and sodium in relation to titanium (III) and titanium (IV) as well as pH up to 12 provide “supersaturating” of the salt mass and affect the rate of precipitation, phase composition, structure and surface properties. The framework arrangement of SiO_4 tetrahedron and TiO_6 octahedron create channels where Na^+ and water molecules are located. The structure of ivanyukite along with mesoporosity provides its high ion-exchange properties.

Keywords: sorbent, frame structure, mineral ivanyukite, phase formation, mesopore.