

УДК 661.882:668.816

ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ ТИТАНОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ

© 2020 г. Л. Г. Герасимова^{1,*}, член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹,
Е. С. Щукина¹, М. В. Маслова¹

Поступило 24.12.2019 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принято к публикации 21.04.2020 г.

По результатам рентгеновского дифракционного анализа твердых фаз, формирующихся в щелочной титаносиликатной системе с фиксированной концентрацией компонентов при изменении температуры 180–210°C и продолжительности 1–7 суток, установлен их структурный генезис, что позволило спрогнозировать конечный результат, заключающийся в получении ионообменного материала в виде порошка или гранул с высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам Cs^+ и Sr^{2+} . Формирование гранул титаносиликатного сорбента с участием коллоидного кремниевого связующего спровоцировало агломерацию частиц с частичной изоляцией их поровой системы, что привело к снижению сорбционной емкости по Cs^+ в полтора раза. При этом извлечение Sr^{2+} повышается на 10–15% за счет образования на поверхности имеющих рН 8.5–9.5 нерастворимых соединений Sr^{2+} в виде силиката или гидроксида.

Ключевые слова: титаносиликат, иванюкит, зорит, порошок, гранулы, сорбция

DOI: 10.31857/S2686953520020132

Изучение свойств титаносодержащих сорбентов и условий их синтеза проводятся достаточно интенсивно [1]. Это связано с тем, что они имеют определенные преимущества перед традиционными материалами, например органическими смолами и цеолитами, поскольку обладают более высокой устойчивостью к химическому воздействию, повышенной обменной емкостью по отношению ко многим 1–3-зарядным катионам и более безопасны в матрицах, предназначенных для захоронения [2, 3]. Среди большого ассортимента титаносодержащих сорбентов особый интерес представляют каркасные щелочные титаносиликаты (Ti–Si) [4, 5]. Специфическая структура, активная поверхность частиц с мезопорами обеспечивают их универсальный характер в сорбционных системах с широким диапазоном изменения рН. В настоящее время публикации по синтезу минералоподобных систем Ti–Si доста-

точно часто появляются на страницах зарубежных научных журналов. Они производятся и используются в промышленном масштабе. Например, системы Ti–Si со структурой подобной минералу зорит марки ETS-4 выполняют роль молекулярных сит [6, 7], со структурой минерала ситинакит марки IONSIVIE-911 применяются для очистки жидких радиоактивных отходов, а ETS-10, помимо хороших сорбционных свойств, проявляют себя как фотокатализаторы [8, 9]. На Кольском полуострове найдены минералы группы иванюкита [10]. Специфика взаимосвязи тетраэдров SiO_4 и октаэдров TiO_6 в иванюките способствует образованию каналов, в которых находятся катионы Na^+ и молекулы воды. Разработка методики получения его синтетического аналога базировалась на физико-химических исследованиях фазообразования в щелочной титаносиликатной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ в режиме гидротермальной обработки титаносиликатного прекурсора [11]. Авторы установили, что избыточное количество кремния и натрия по отношению к титану, находящемуся в трех- и четырех-зарядном состояниях, а также щелочная среда рН до 12, обеспечивают “пересыщение” солевой массы, что позволяет регулировать процесс фазообразования, структуру и поверхностные свойства конечного продукта. В результате физи-

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Россия

*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru



Рис. 1. Изображение гранул и порошка сорбента на основе иванюкита.

ко-химических исследований поликомпонентной системы были выявлены концентрационные области, в которых при гидротермальном синтезе формируются титаносиликатные кристаллические фазы монофазного состава. Влияние температурных и временных условий не изучалось, а их параметры были приняты на основании литературных данных. Отсутствие научного обоснования всех параметров технологии сорбента не позволяет гарантировать стабильность состава сорбента, его высокие функциональные свойства, что затрудняет дальнейшее моделирование технологии в опытно-промышленном масштабе.

Цель работы заключалась в разработке нового материала каркасного строения путем изучения фазовых преобразований в щелочной титаносиликатной системе при изменении температурных и временных параметров как основы для оптимизации технологии минералоподобного сорбента.

При анализе литературных источников было установлено, что для синтеза систем Ti–Si берут преимущественно титановые соединения в виде хлоридов титана (TiCl_4 или TiCl_3) и силикат натрия марок “Ч” или “ОСЧ”. Мы использовали сульфатные соли титана (IV) — титанисульфат $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и аммоний титанисульфат $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделенные из минерального концентрата титанита — техногенного отхода обогащения апатито-нефелиновых руд [12], и натриевое жидкое стекло: SiO_2 33.5 мас. %, Na_2O 11.5 мас. %, плотность 1.50 г/дм³. Для проведения эксперимента в исследованной ранее системе была выбрана точка, находящаяся в концентрационной зоне, обеспечивающей получение иванюкита [12]. Приготовленный из названных солей раствор с концентрацией TiO_2 1 моль/л и H_2SO_4 1.1–1.5 моль/л, смешивали с раствором жидкого стекла с расходом, соответствующим достижению отношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 4$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 4.5$,

при необходимости в смесь добавляли натриевую щелочь до pH равного 12. Пульпу перемешивали 2 ч и помещали в автоклав. Параметры гидротермального процесса изменяли в следующих пределах: температура от 180 до 210°C, время выдержки от 1 до 7 суток. Полученный в названных условиях осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали водой с удалением маточного раствора, после чего сушили при 70°C в течение 20 ч с получением порошкообразного материала или гранул (рис. 1). Гранулы получали экструзией влажного осадка без дополнительной добавки связующего по методике, описанной в работе [13]. Фазовый состав титаносиликатного продукта устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Япония) с использованием базы данных ICDD-2019, поверхностные свойства определяли на приборе TriStar 3020 (США).

Данные рентгеновского дифракционного анализа синтезированных нами продуктов представлены на рис. 2.

Мы провели анализ дифрактограмм порошков; в результате удалось пронаблюдать структурный генезис твердых фаз и сделать следующие выводы. Независимо от заданной температуры гидротермального синтеза через 1 сутки сформированная твердая фаза состоит преимущественно из кристаллического иванюкита и аморфного осадка (исходного прекурсора). Степень кристаллизации ее при 180°C с увеличением продолжительности выдержки реакционной массы в автоклаве повышается не за счет увеличения количества фазы иванюкита, а в результате упорядочения его первичной кристаллической структуры, о чем свидетельствует сужение рефлексов на дифрактограммах. При этом интенсивность основного рефлекса ($2\theta = 10.8^\circ$) изменяется незначительно. При 200°C количество аморфной фазы постепенно уменьшается в результате формирования кристаллов иванюкита — $\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, о чем свидетельствует повышение интенсивности рефлекса. При увеличении продолжительности синтеза более 4 дней наблюдается постепенная рекристаллизация структуры иванюкита и формирование нового титаносиликатного продукта, аналогичного минералу зорита — $\text{Na}_6\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}(\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, которому соответствует основной рефлекс на рентгенограмме при $2\theta = 7.8^\circ$. Проведение синтеза при 210°C вызывает разрушение первоначальной структуры иванюкита уже после выдержки в автоклаве более суток. Мы заметили, что количество аморфной фазы при этом уменьшается за счет кристаллизации зорита без промежуточного формирования иванюкита. По методу БЭТ с адсорбцией-десорбцией азота определены поверхностные свойства исследуемых образцов (порошка и гранул). Результаты приведены в табл. 1.

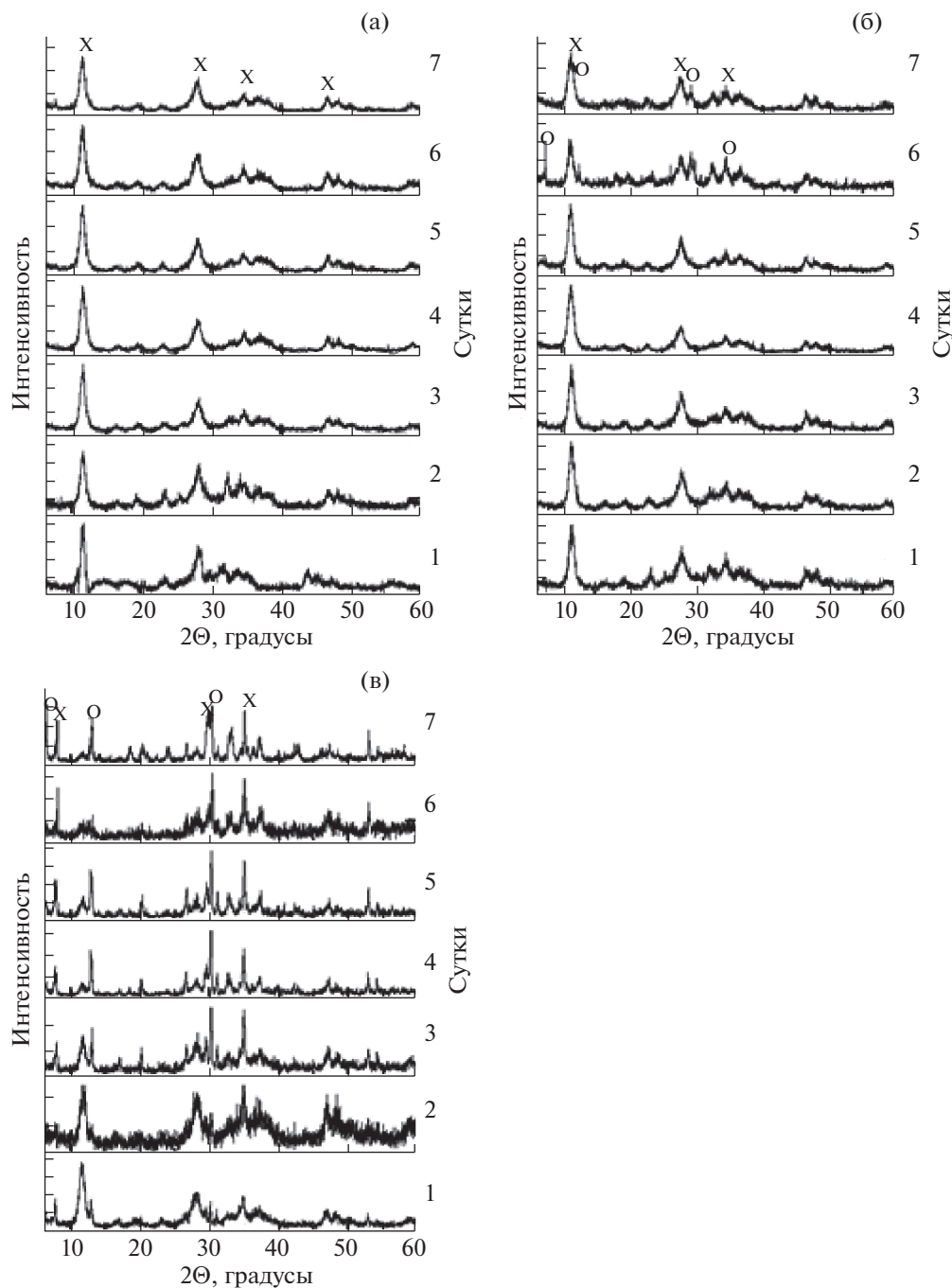


Рис. 2. Дифрактограммы твердых фаз, образующихся при гидротермальном синтезе при температуре, °С: а – 180; б – 200; в – 210 (○ – зорит, × – иванюкит).

С использованием стандартной методики [16] установлена их сорбционная активность – статическая сорбционная емкость (E_c) – по отношению к катионам цезия и стронция (рис. 3).

Образцы щелочного Ti–Si, полученные при 180°C, имеют более высокий показатель удельной поверхности, который изменяется в достаточно широких пределах 140–175 м²/г при изменении

продолжительности синтеза от 1 до 7 суток. При этом катионы стронция и цезия сорбируются достаточно интенсивно и показатели E_c изменяются в небольших пределах. Формирование структуры и поровой системы частиц иванюкита при 200°C протекает постепенно и зависимость между изменением поверхностных свойств ($S_{уд}$, $V_{пор}$) и сорбционной емкостью проходит через максимум, со-

Таблица 1. Поверхностные свойства титаносиликатного сорбента (порошок)

Время, сутки	1	2	3	4	5	6	7
180°C							
$S_{уд}, м^2/г$	137.4	148.4	141.75	164.46	155.19	172.57	175.21
$V_{пор}, см^3/г$	0.385	0.371	0.380	0.409	0.493	0.555	0.533
$D_{пор}, нм$	11.25	10.02	12.30	11.49	10.38	11.57	10.86
200°C							
$S_{уд}, м^2/г$	52.10	63.15	81.73	140.53	154.30	83.61	96.83
$V_{пор}, см^3/г$	0.178	0.192	0.272	0.513	0.470	0.326	0.323
$D_{пор}, нм$	9.32	8.50	9.66	9.81	10.60	10.26	9.45
210°C							
$S_{уд}, м^2/г$	157.65	170.35	115.10	32.424	57.04	60.88	80.03
$V_{пор}, см^3/г$	0.543	0.402	0.337	0.185	0.168	0.170	0.118
$D_{пор}, нм$	12.27	10.54	10.30	9.12	10.43	9.85	9.33

ответствующий примерно 3–4 суткам. Удельная поверхность частиц твердой фазы, формирующейся при температуре 210°C, постепенно уменьшается, что связано со структурированием более

упакованной фазы титаносиликата, в частности зорита, которая в силу своих структурных особенностей характеризуется более низкой способностью к поглощению катионов [14].

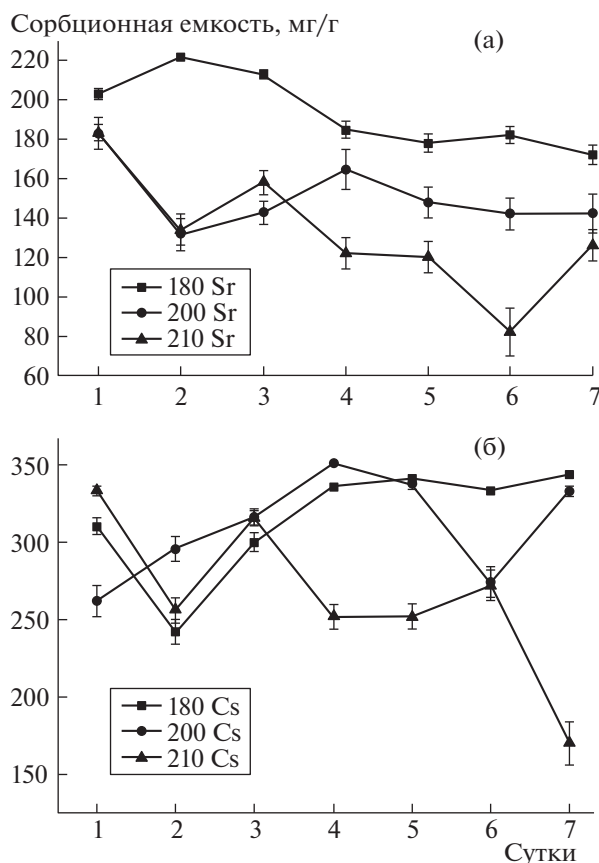


Рис. 3. Влияние температуры и продолжительности гидротермального синтеза иванюкита на сорбционную емкость по катиону стронция – а, по катиону цезия – б. Кривые: ■ – 180°C, ● – 200°C, ▲ – 210°C.

Таблица 2. Поверхностные свойства и сорбционная емкость гранул

$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	E_c по Cs ⁺ , мг/г	E_c по Sr ²⁺ , мг/г
128.2	0.346	9.4	220	210

В табл. 2 приведены поверхностные свойства и сорбционная емкость гранул, сформированных из титаносиликатного прекурсора, полученного в результате гидротермального синтеза при температуре 180°C продолжительностью 4 суток.

Анализируя результаты сорбционной активности гранулированных образцов, мы пришли к выводу, что они обладают по сравнению с порошком более низкими показателями по Cs⁺ примерно в полтора раза. Причиной тому, вероятно, является частичная изоляция поровой системы частиц сорбента, обусловленная присутствием в составе формовочной пасты коллоидного кремниевого компонента. Это создает диффузионные препятствия и снижает скорость и полноту ионообменного процесса. Поглощение Sr²⁺ при этом повышается на 10–15%. Мы предполагаем, что такой эффект обосновывается тем, что, помимо ионного обмена на поверхности частиц с pH 8.5–9, происходит химическое взаимодействие с образованием нерастворимых соединений стронция в виде его силиката или гидроксида.

Проведенные исследования позволили синтезировать новый минералоподобный титаносиликатный материал — Na₃K(TiO)₄(SiO₄)₃ · 6H₂O (иванюкит) с оригинальной каркасной структурой и научно обосновать параметры основной стадии технологии его получения (гидротермальный синтез), которые обеспечивают формирование практически монофазного осадка с высокой сорбционной активностью. Новизна технического решения разработанного синтеза: расход компонентов в молях — (4–4.2)Na₂O:TiO₂:(4.5–4.8)SiO₂:160H₂O, температура — 180°C и продолжительность 3–4 суток, — подтверждается российским патентом [15]. Высокое качество полученного сорбционного материала подтверждено результатами его тестирования в отечественных и зарубежных специализированных лабораториях. Технология проверена в условиях пилотной установки и готова к внедрению. На рассмотрение направлена международная заявка для патентования изобретения в других странах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т.50. № 5. С.55–63.

2. Пат. 3329481 США, МПК B01J29/89, C01B39/08. Crystalline titano-silicate zeolites / Dean A.Y., Yorba L.; Union Oil Company of California. № 318829; заявл. 18.10.63; опубл. 04.07.67.
3. Al-Attar L., Dyer A., Harjulab R. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2963–2968.
4. Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г. и др. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 3. С. 51–62.
5. Wang X., Jacobson A.J. Crystal structure of the microporous titaosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data // Chem. Commun. 1999. Is. 11. P. 973–974.
6. Cruciani G., De Luca P., Nastro A., Pattison P. Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves // Micropor. Mesopor. Mat. 1998. V. 21. Is. 1–3. P. 143–153.
7. Перовский И.А., Бурцев И.Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения // Вестник Коми НЦ РАН. Сыктывкар. 2013. № 3. С. 16–19.
8. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco A., Jr. Hydrothermal synthesis of titaosilicate ETS-10 using Ti(SO₄)₂ // Micropor. Mesopor. Mat. 2005. V. 81. Is. 1–3. P. 1–10.
9. 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.
10. Nguyen H.K.D., Sankar G., Catlow R.A. Reactivities study of titanium sites in titaosilicate frameworks by *in situ* XANES // Journal of porous materials. 2017. V. 24. Is. 2. P. 421–428.
11. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Шукина Е.С., Маслова М.В. Гидротермальная технология каркасных титаносиликатов со структурой минерала иванюкит // ДАН. 2019. Т. 487. № 3. С. 289–292.
12. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Шукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // Химическая технология. 2008. № 6. С. 241–244.
13. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Шукина Е.С. Получение гранулированного сорбента на основе фосфата титана // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 7. С. 112–117.
14. Du H.B., Zhou F.Q., Pang W.Q., Yue Y. Synthesis and characterization of titanium silicate molecular sieves with zorite-type structure // Microporous materials. 1996. V. 7. Is. 2–3. P. 73–80.
15. Патент РФ 2699614. Способ получения титанокремниевого натрийсодержащего продукта / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Шукина Е.С., Тосио Ои, Хиромото Оно. Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр “Кольский научный центр РАН” (ФИЦ КНЦ РАН). заявл. 12.12.2018, опубл. 06.09.2019, Бюл. № 25.

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE ALKALINE TITANOSILICATE SYSTEM AT THE CHANGE OF THE TEMPERATURE AND TIME PARAMETERS

**L. G. Gerasimova^{a,#}, Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a,
E. S. Shchukina^a, and M. V. Maslova^a**

^a *Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation*

[#] *E-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

According to the results of X-ray diffraction analysis of solid phases formed in an alkaline titanosilicate system with a fixed concentration of components with a temperature change of 180–210°C and a duration of 1–7 days, their structural genesis was established. It is allowed to predict the final result, which consists in obtaining the ion-exchange material in the form of a powder or granules with a high sorption capacity with respect to the Cs⁺ and Sr²⁺ cations. The formation of granules of the titanosilicate sorbent with the participation of a colloidal silicon binder provoked agglomeration of particles with partial isolation of their pore system. This led to a decrease in the sorption capacity of titanosilicate by Cs⁺ in one and a half times. In this case, Sr²⁺ extraction increases by 10–15% due to the formation on the surface having a pH of 8.5–9.5 of insoluble Sr²⁺ compounds in the form of silicate or hydroxide.

Keywords: titanosilicate, ivanyukite, zorite, powder, granules, sorption