

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
«Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина

*на правах рукописи*



Перовский Игорь Андреевич

**ТИТАНОСИЛИКАТЫ ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ РУД ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
Асхабов Асхаб Магомедович,  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор, академик РАН

Сыктывкар – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО СЫРЬЯ ТИМАНА .....	10
1.1 Ярегское месторождение титана.....	10
1.1.1 История открытия и изучения месторождения .....	10
1.1.2 Геологическое строение месторождения.....	14
1.1.3 Минералогия лейкоксеновых руд.....	19
1.2. Технологии переработки песчаников Ярегского месторождения.....	24
1.3. Фторидные технологии переработки титансодержащего сырья .....	30
1.4 Структура, применение, синтез амфотеросиликатов .....	33
Выводы к Главе 1 .....	40
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ .....	41
2.1. Реактивы и материалы, использованные в работе .....	41
2.2 Фторидное обескремнивание лейкоксенового концентрата.....	41
2.2.1 Методика фторирования концентрата .....	41
2.2.2 Механоактивация концентрата .....	43
2.3 Синтез гидратированного кремнисто-титанового осадка .....	44
2.4 Получение титаносиликатов гидротермальным методом.....	44
2.5 Аналитические работы .....	45
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО СЫРЬЯ ТИМАНСКОЙ ПРОВИНЦИИ.....	51
3.1 Особенности вещественного состава лейкоксенового концентрата.....	51
3.2. Взаимодействие гидрофторида аммония с компонентами лейкоксенового сырья .....	57
3.2 Влияние количества фторирующего агента на степень обескремнивания .....	62
3.3 Механоактивация лейкоксена как способ интенсификации фторирования.....	65
3.3.1 Характеристика механоактивированного лейкоксена.....	65

3.3.2 Термогравиметрия фтораммонийной обработки механоактивированного лейкоксенового концентрата.....	70
3.3.4 Рентгенографическое изучение фтораммонийной обработки лейкоксена.....	72
3.3.5 Результаты фторидной обработки механоактивированного концентрата .....	77
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ.....	80
4.1 Получение прекурсора для синтеза титаносиликатов .....	80
4.2 Гидротермальный синтез титаносиликатов.....	82
4.2.1 Влияние концентрации минерализатора на фазообразование.....	82
4.2.2 Влияние мольного отношения оксидов титана и кремния на структуру формирующегося титаносиликата.....	86
4.2.3 Влияние температуры, концентрации и времени синтеза на структуру титаносиликата - ситинакита .....	87
ГЛАВА 5 МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ТИТАНОСИЛИКАТА СО СТРУКТУРОЙ НАТИСИТА.....	93
ГЛАВА 6. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ.....	102
6.1 Общая характеристика синтезированного титаносиликата.....	102
6.2 Эффективность сорбции катионов $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Cs}^{+}$ на титаносиликате.....	105
6.3 Сорбция радионуклидов $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ на ситинаките .....	118
6.4. Расчеты параметров сорбции по теории функционала плотности.....	121
Выводы к Главе 6 .....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Россия располагает одной из крупнейших в мире, разнообразной по видам сырья перспективной минерально-сырьевой базой титана. В частности, по запасам титана уникальными являются Ярегское и Пижемское месторождения титана, расположенные в Республике Коми. Это подготовленные для промышленного освоения объекты. Только в рудах Ярегского месторождения (Южный Тиман) локализовано около половины запасов титана, учитываемых государственным балансом Российской Федерации. Однако сложный полиминеральный состав руд этого месторождения не позволяет осуществлять его крупномасштабную промышленную разработку.

Главным носителем титана ярегских руд является лейкоксен, представляющий собой полиминеральный агрегат – конечный продукт изменения ильменита, реже титанита, перовскита и других минералов титана. Лейкоксеновые агрегаты состоят из минеральных компонентов - рутила, анатаза и кварца, находящихся в тонком взаимном прорастании. Разработанная технологическая схема обогащения руд, включающая дробление и флотацию или комбинированный метод (гравитация, флотация, магнитная сепарация), позволяет получать концентраты, состоящие преимущественно из диоксидов титана и кремния. Однако, высокое содержание кремнезема (до 45 %  $\text{SiO}_2$ ) в лейкоксеновых концентратах не позволяет использовать их в сернокислотном и хлоридном процессах получения пигментного  $\text{TiO}_2$  и металлического титана без предварительного обескремнивания. Повышение содержания  $\text{TiO}_2$  в исследуемых лейкоксеновых концентратах затруднено из-за образования большого количества не утилизируемых отходов, аппаратурных сложностей и необходимости привлечения больших материальных ресурсов.

Эффективное решение актуальной проблемы переработки и рационального использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения основывается на их обескремнивании с применением фторидных комплексов. В результате удается получать не только высокотитановые концентраты (свыше 80 %  $\text{TiO}_2$ ), пригодные для дальнейшего широкого промышленного применения, но также вовлечь кремнисто-титановые продукты обогащения в синтез новых перспективных материалов, интерес среди которых представляют титаносиликаты.

Из природных титаносиликатов широко известны минералы зорит ( $\text{Na}_8[\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH}_2)]_{13} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ), ситинакит ( $\text{KNa}_2[\text{Ti}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), линтисит ( $\text{Na}_3(\text{Li})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), иванюкит ( $(\text{Na},\text{K},\text{Cu})_{1-3}[\text{Ti}_4(\text{O},\text{OH})_4(\text{SiO}_4)_3]_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), являющиеся прототипами синтетических материалов ETS-4, CST (IONSIV: IE-910; IE-911), AM-4 и синтетического иванюкита. Основу кристаллической структуры титаносиликатов составляет смешанный каркас из Ti-кислородных октаэдров и  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, в полостях и каналах

которых локализованы внекаркасные катионы, анионы и молекулы воды. Такое строение обеспечивает разнообразие типов кристаллических структур, и, как следствие, многообразие внутренних полостей и каналов в структуре, устойчивость к агрессивным средам, высокую степень каталитической активности. Сдерживающими факторами использования природного сырья в промышленных целях до недавнего времени являлись сравнительно ограниченные ресурсы, а также экспериментальные трудности получения титаносиликатов. Но интенсивное развитие технологий производства и успехи в синтезе титаносиликатов, достигнутые в последние годы, привлекают к этим соединениям всё большее внимание.

#### **Цели и задачи исследования.**

Целью исследования является установление закономерностей минеральных превращений лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения в процессе фторидного обескремнивания и последующего синтеза титаносиликатов из отходов обогащения титановых руд.

Исходя из поставленной цели, в задачи исследований входило:

- изучение особенностей вещественного состава лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения;
- определение основных параметров фторидного процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата;
- изучение влияния механоактивации лейкоксенового концентрата на фазовые преобразования и минеральные превращения в процессе фторирования;
- анализ условий образования высокотитановых концентратов и контроль состава кремнисто-титановых компонентов (продуктов);
- получение монофазных титаносиликатов на основе кремнисто-титановых продуктов, образующихся в процессе фторидной переработки лейкоксенового концентрата;
- установление структурных, морфологических и сорбционных свойств синтетических титаносиликатов.

**Научная новизна.** Экспериментально выявлены оптимальные условия обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с применением гидрофторида аммония. Получены высокотитановые ( $\text{TiO}_2$  свыше 80 %) и низкокремнистые ( $\text{SiO}_2$  менее 2 %) концентраты, пригодные для дальнейшей промышленной переработки.

Предложен новый способ получения прекурсоров для синтеза многофункциональных микропористых титаносиликатов, с использованием отходов фторидной переработки лейкоксеновых руд. Из продуктов обогащения и переработки лейкоксеновых руд Ярегского месторождения впервые получены титаносиликаты со структурами ситинакита, натисита, паранатисита. Определены физико-химические параметры синтеза монофазных

титаносиликатов. Изучены кинетические и морфологические закономерности роста кристаллов титаносиликата со структурой натисита.

Синтезированный из отходов обогащения ситинакит протестирован в качестве сорбента катионов стронция, бария, цезия, аммония, а также радионуклидов урана, радия, тория. Посредством кристаллохимического моделирования дано объяснение высокой адсорбционной селективности ситинакита к радионуклидам.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Обоснованный в работе процесс фторидного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения создаёт основу для практической реализации безотходной технологии переработки лейкоксенового сырья с получением высокотитановых концентратов, содержащих свыше 80 %  $TiO_2$ , с минимальными потерями особо ценных компонентов (редких и редкоземельных металлов). В работе определены условия получения ряда высокоценных микропористых материалов – титаносиликатов. Предложенный в работе подход по использованию отходов обогащения для синтеза титаносиликатов характеризуется простотой и низкой стоимостью исходных компонентов, а также возможностью получения титаносиликатов в больших объемах. Синтезированные титаносиликаты будут востребованы в сорбционных процессах водоочистки (сорбция тяжелых металлов и радиоактивных изотопов), а также найдут применение в качестве катализаторов, ионных проводников и люминофоров.

### **Методология и методы исследования.**

Работа выполнена в рамках комплексного подхода, направленного на более эффективное использование минерального сырья. Он предусматривает последовательное выполнение следующих этапов: изучение минерального состава лейкоксеновых руд Ярегского месторождения; оценка их технологических свойств во взаимосвязи с генезисом, конституцией и морфологией зерен лейкоксена; детальное исследование процесса фторирования (с использованием имитационного моделирования, термодинамической оценки, учета влияния «механоактивации» исходного сырья); использование продуктов переработки и обогащения лейкоксеновых руд как прекурсоров для получения высокоценных, востребованных на рынке материалов – синтетических титаносиликатов. Идеология исследования определялась практической направленностью на получение новых востребованных продуктов.

На аналитическом этапе исследований использовались современные прецизионные методы, доступные для минералогических и технологических исследований природного и модифицированного природного вещества. В качестве базовых методов применялись: рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы; сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия; дифференциально-термический анализ; низкотемпературная адсорбция азота; атомно-эмиссионная спектрометрия; седиментационный анализ. В ходе исследований

использовались классические методы синтеза неорганических соединений, приближенные к природным процессам минералообразования.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. С учетом минералогических особенностей лейкоксена Ярегского месторождения предложена фторидная технология комплексной переработки титановых руд. Эта технология включает однократную дезинтеграцию лейкоксеновых концентратов с последующим низкотемпературным фторированием при 300 °С и водным выщелачиванием и позволяет получать высокотитановые концентраты, содержащие более 80 %  $\text{TiO}_2$  и менее 2 %  $\text{SiO}_2$ .

2. Доказана эффективность синтеза монофазных титаносиликатов с каркасной и слоистой структурами (паранатисита, натисита, ситинакита) с использованием в качестве исходного компонента кремнисто-титанового продукта, образующегося при переработке лейкоксенового концентрата. В зависимости от соотношения компонентов в исходном кремнисто-титановом материале определяющими параметрами кристаллизации титаносиликата являются: время выдержки (до 24 часов), РТ-условия (210 - 250 °С; 20 - 80 атм.) и щелочность системы ( $\text{pH} > 13$ ).

3. Синтезированный титаносиликат (ситинакит), благодаря особенностям строения кристаллической решетки и структурной пористости, обладает высокой сорбционной активностью к стабильным катионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и является новым материалом для селективного извлечения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ , а также  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ .

**Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность сделанных выводов подтверждается воспроизводимостью экспериментально полученных результатов и большим объемом экспериментов (более 250), включающих: фторирование лейкоксенового концентрата; гидротермальный синтез синтетических титаносиликатов; исследование сорбционных процессов. Аналитические работы проводились с применением аттестованных методов анализа и современного аналитического оборудования экспериментальной базы ЦКП «Геонаука»: рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра XRF-1800 (Shimadzu) и MESA 500W (Horiba); дифрактометра XRD-6000 SHIMADZU; сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega 3 LMN и Tescan MIRA 3 LMU, оснащенных системами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments X-ACT; дериватографов DTG 60 Shimadzu и NETZSCH STA 409 PC/PG; анализатора площади поверхности и пористости NOVA 1200e (Quantachrome); атомно-силового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT); атомно-эмиссионного спектрометра Vista MPX Rad; лазерного анализатора частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd).

По результатам проведенных исследований опубликовано 29 работ, включающих 11 статей, из которых 5 статей – в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи – в изданиях базы данных Web of Science, 4 статьи – в прочих рецензируемых научных журналах и изданиях.

Основные результаты диссертации были представлены на 11 всероссийских и 3 международных конференциях, 3 всероссийских семинарах с международным участием, с устными сообщениями, в их числе: VII Российский семинар по технологической минералогии «Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии» (Петрозаводск, 2013); V и IX Всероссийские молодежные конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2013, 2018), Первая Всероссийская молодежная конференция: «Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий» (Уфа, 2013); XI Международная конференция студентов и молодых ученых (Томск, 2014); IV Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014); XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014); V Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых материалов» (Сыктывкар, 2015); X Российский семинар по технологической минералогии «Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья» (Белгород, 2015); 21–26-я научные конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» (Сыктывкар, 2012–2019); XXVII молодежная научная школа-конференция, посвященная памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (Апатиты, 2016); III и IV Минералогические семинары с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар, Юшкинские чтения 2016, 2018).

**Личный вклад автора** заключается в разработке фтораммонийного способа обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения и определении условий синтеза титаносиликатов с каркасной и слоистой структурами (ситинакита, натисита, паранатисита) на основе отходов обогащения лейкоксенового сырья, включая: планирование и проведение экспериментов, а также изучение характеристик и свойств полученных материалов комплексом аналитических методов. Автор непосредственно получал, обрабатывал и обобщал экспериментальные данные, прогнозировал пути практического использования результатов исследования, готовил публикации и материалы для представления на научных конференциях.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института геологи Коми НЦ УрО РАН по темам: «Минеральные ресурсы Тимано-Североуральского региона, месторождения особо ценных полезных ископаемых, разработка научных основ развития и эффективного освоения ресурсной базы» (№ ГР 01201255441); «Научные основы прогноза, поисков, разведки и разработки месторождений критически важного для экономики минерального сырья, перспективные геотехнологии» (ГР №115012130016), «Научные основы



эффективного недропользования, развития и освоения минерально-сырьевой базы, разработка и внедрение инновационных технологий, геолого-экономическое районирование Тимано-Североуральского региона (ГР № АААА-А17-117121270037-4). Работа поддержана грантом РФФИ № 16-35-00017 мол\_а «Гидротермальный синтез титаносиликатов с каркасной структурой – перспективных нанопористых материалов из продуктов переработки титановых руд» (руководитель), грантом У.М.Н.ИК. программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 6171ГУ/2015, «Разработка фторидной технологии переработки титановых руд с возможностью получения функциональных материалов (микро- и мезопористых материалов с гетерокаркасными структурами) из отходов обогащения» (руководитель), грантами Программы для молодых ученых УрО РАН № 13-5-НП-231 «Синтез кристаллических нанодисперсных частиц композиционных (бинарных) оксидов на основе лейкоксеновых концентратов Тимана» и № 14-5-НП-152 «Размер, морфология и структура титаносиликатов, синтезируемых на основе лейкоксена Ярегского месторождения» (руководитель).

**Объем и структура работы.** Текст работы состоит из шести глав, заключения, списка литератур. Работа содержит 75 рисунков, 27 таблиц и 21 формул. Список литературы, включающий зарубежные и российские публикации, состоит из 164 источников.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность и благодарность сотрудникам Института геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН: научному руководителю, академику РАН, Асхабову А.М. за общее руководство работой; к.г.–м.н. Бурцеву, И.Н., к.г.–м.н. Лютоеву В.П., д.г.–м.н. Ракину В.И., д.г.–м.н. Шумиловой Т.Г., д.г.–м.н. О.Б. Котовой, к.г.-м.н. Шумилову И.Х., за постоянную поддержку, методические консультации, ценные и полезные замечания и правки; к.х.н. Тарасовой Т.Н. и к.г.–м.н. Ивановой Т.Н. за оказанное доверие и передачу багажа знаний по спектральным методам анализа; к.г.–м.н. Макееву Б.А., к.г.–м.н. Исаенко С.И., Тропникову Е. М., Неверову С.Т., Самотолковой М.Ф., Кокшаровой О.В., Нефедовой Р.И., Мальцевой В.Т., Тулинковой Е.В., Ходаковой А.М., Малаховой Е.Ф., Двойниковой З.П. за своевременное и качественное проведение аналитических работ. Отдельно автор выражает благодарность сотрудникам Санкт-Петербургского национального исследовательского университета ИТМО к.х.н. Кривошапкину П.В. и к.х.н. Кривошапкиной Е.Ф. за поддержку и участие в обсуждении результатов.

## **ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМА ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО СЫРЬЯ ТИМАНА**

### **1.1 Ярегское месторождение титана**

Вопросы генезиса, геологические особенности Ярегского месторождения, минералогия и технологические особенности лейкоксеновых руд, проблемы их переработки рассматривались в работах В.А. Калюжного, Д.П. Сердюченко, А.Р. Сушона, К.Г. Болтенко, Г.П. Левина, О.С. Кочеткова, Н.Э. Гернгардт, Е.Д. Надеждиной, И.В. Швецово́й, С.А. Сысолятина, Г.Р. Авджиева, В.В. Коржакова, В.И. Власенко, О.А. Конык, Л.И. Леонтьева, Н.А. Ватолина, Б.А. Голдина, Г.П. Швейкина, В.Г. Оловянишникова, Л.В. Махлаева, И.И. Голубевой, В.Г. Колокольцева, А.М. Плякина, В.Д. Игнатьева, И.Н. Бурцева, К.Г. Анисоняна, Ю.В. Заблочкой и многих других исследователей. Вследствие этого в данной работе приводятся только краткие сведения о месторождении и новые данные.

#### **1.1.1 История открытия и изучения месторождения**

Обеспечение промышленности титановым сырьем – одна из актуальных минерально-сырьевых проблем России. Распад СССР привел к дезинтеграции единого промышленного комплекса по производству титана между Украиной, Россией и Казахстаном, вследствие чего Россия оказалась в зависимости от зарубежных поставок. Исходя из сложившегося в развитых странах уровня потребления диоксида титана на душу населения 3–5 кг/год, потребности России в диоксиде титана можно оценить в 450–700 тыс. т в год. Важнейшим элементом программы России по созданию замкнутого самостоятельного производства металлического титана и пигментного диоксида титана является развитие собственной минерально-сырьевой базы. По запасам титана, заключенным в разрабатываемых месторождениях титана, Россия занимает 2-е место в мире после Китая [12]. Тем не менее, сырьё российских месторождений часто является труднообогатимым, за счет сложного минерального состава, что требует создания новых технологических решений для получения качественных концентратов.

В распределенном фонде недр Российской Федерации крупнейшие месторождения титана находятся в Республике Коми – это Ярегское нефтетитановое и Пижемское месторождения. Помимо этого, в республике выявлено крупное Водненское проявление и выделен ряд перспективных на титановые россыпи площадей. В совокупности эти объекты формируют гигантскую Тиманскую титановую провинцию. Полезные ископаемые Ярегского и Пижемского

месторождений представлены лейкоксеновыми и ильменит-лейкоксеновыми рудами. Балансом запасов учтены по промышленным категориям запасы редкоземельных элементов, что позволяет считать лейкоксеновые руды комплексным сырьём.

История открытия и минералогических исследований лейкоксеносодержащих россыпей на Тимане берет начало с 1940 г. Впервые лейкоксен в пробах девонских песчаников на Ярегском месторождении был обнаружен М.А. Кирсановой в 1939 г. В 1941-42 гг. В.А. Калюжный установил широкое распространение лейкоксена в продуктивных песчаниках Ярегского месторождения и образование его россыпных концентраций за счет переотложения коры выветривания докембрийских лейкоксеносодержащих метаморфических сланцев, став первооткрывателем крупнейшего месторождения титана. Благодаря его инициативе, специально созданной в 1958 г. Ярегской геологоразведочной партией началось геологическое изучение титанового оруденения [13, 14].

В 1976 г. была завершена детальная разведка Ярегского месторождения с постановкой на государственный баланс запасов титана и попутных редких металлов и редких земель. В 2006-2008 гг. на флангах Ярегского месторождения проводилась доразведка, предусматривавшая бурение скважин по сетке 200–400×600–800 м (исполнитель ЗАО «Горногеологическая компания «МИРЕКО», незавершенные работы).

Параллельно с геологическим изучением проводилась технологическая оценка уникальных по минеральному составу титановых руд. Исследованиями обогатимости ярегских лейкоксеновых руд занимались Гиредмет, Уралмеханобр, ЦНИГРИ, ПечорНИПИнефть, ИМЕТ и другие организации [15].

В 1961-1966 гг. на нефтешахте № 3 был создан опытный участок добычи нефтетитановых руд и построена опытная обогатительная фабрика небольшой производительности. Была разработана флотационная схема обогащения нефтенасыщенных лейкоксеновых руд, позволявшая получать концентраты с содержанием  $TiO_2$  45–52 %. В дальнейшем на основе результатов поисковых исследований по проектам института Гиредмет были построены опытно-промышленная обогатительная фабрика и опытная установка по производству титанового пигмента хлорным способом производительностью 1 тонна пигмента в сутки. Интенсивные технологические исследования продолжались вплоть до начала 1990-х годов.

В 1992 г. для организации производства пигментного диоксида титана было создано АО «Комититан». В 1993 г. был разработан технико-экономический проект «Опытно-промышленный горно-обогатительный комплекс Ярегского месторождения», и составлена программа развития Ярегского горно-химического комплекса, предусматривавшая доведение добычи руды от 330 до 500 тыс. т, производство кремнисто-титанового концентрата в объеме 95 тыс. т, пигментного диоксида титана – 30 тыс. т, цветных пигментов – 15 тыс. т, лакокрасочных

материалов – 10 тыс. т, нефти – 50 тыс. т. В следующую очередь было включено наращивание мощности промышленного комплекса до 2.1 млн т руды в год, создание обогатительного производства по выпуску 370 тыс. т кремнисто-титанового концентрата и строительство пигментного завода мощностью 100 тыс. т диоксида титана в год [16].

В августе 1997 г. для комплексного освоения месторождения было создано ОАО «Ярегская нефтетитановая компания». В течение 1998 г. компанией был разработан документ: «Концепция и основные направления комплексного освоения месторождения». Компания стала координатором работ по комплексному освоению Ярегского месторождения и заказчиком «ТЭО комплексного освоения Ярегского нефтетитанового месторождения». В разработанном технико-экономическом обосновании проекта освоения месторождения предусматривались следующие процессы: добыча и переработка нефтетитановой руды в объеме 650 тыс. т/год, выпуск нефти 52 тыс. т/год, получение флотационного концентрата с 50 %-ным  $TiO_2$  – 98.7 тыс. т/год, доводка концентрата в кремнисто-титановый товарный концентрат с содержанием  $TiO_2$  до 68 % – 68 тыс. т/год и получение из него пигментного диоксида титана – 42 тыс. т/год.

В 2004 г. ООО «Лукойл-Коми» начало проводить опытно-промышленные работы на Ярегском месторождении, в том числе с целью определения направлений развития горно-химического производства. В 2012 г. началось строительство опытно-промышленного производства титанового коагулянта, а в 2016 г. ЗАО «СИТТЕК» начало выпуск титанового коагулянта. Номинальная мощность существующего участка по добыче руды (добыча осуществляется ООО «Лукойл-Коми») – 100 тыс. т. Из этого количества руды может быть произведено примерно 16.3 тыс. т титанового концентрата с содержанием  $TiO_2$  50 %.

В результате реструктуризации АО «Комититан» в 2000 г. было создано ОАО «ЯрегаРуда». Целью нового предприятия ставилась добыча из среднедевонских отложений северо-западной части Ярегской площади 650 тыс. т/год нефтенасыщенной титановой руды и ее переработка до получения конечных товарных продуктов (ежегодно): пигментный  $TiO_2$  – 42.5 тыс. т; нанодиоксид титана – 0.5 тыс. т;  $SiO_2$  (аэросил) – 5.0 тыс. т; органокремнезем – 1.0 тыс. т; цветные титановые пигменты – 5.0 тыс. т; метасиликат натрия – 59.0 тыс. т; нефть – 175 тыс. т. Проводимые этой компанией работы пока не вышли за рамки опытно-промышленных исследований и проектирования основного производства.

Таким образом, приведенный обзор подтверждает актуальность освоения крупнейшего в стране титанового месторождения – Ярегского и необходимость поиска эффективной промышленной схемы переработки лейкоксеновых руд. Государственным балансом Российской Федерации в границах Ярегского месторождения учитываются запасы диоксида титана, составляющие практически половину запасов России. Значительны также запасы сопутствующих редкоземельных металлов, ниобия и тантала.

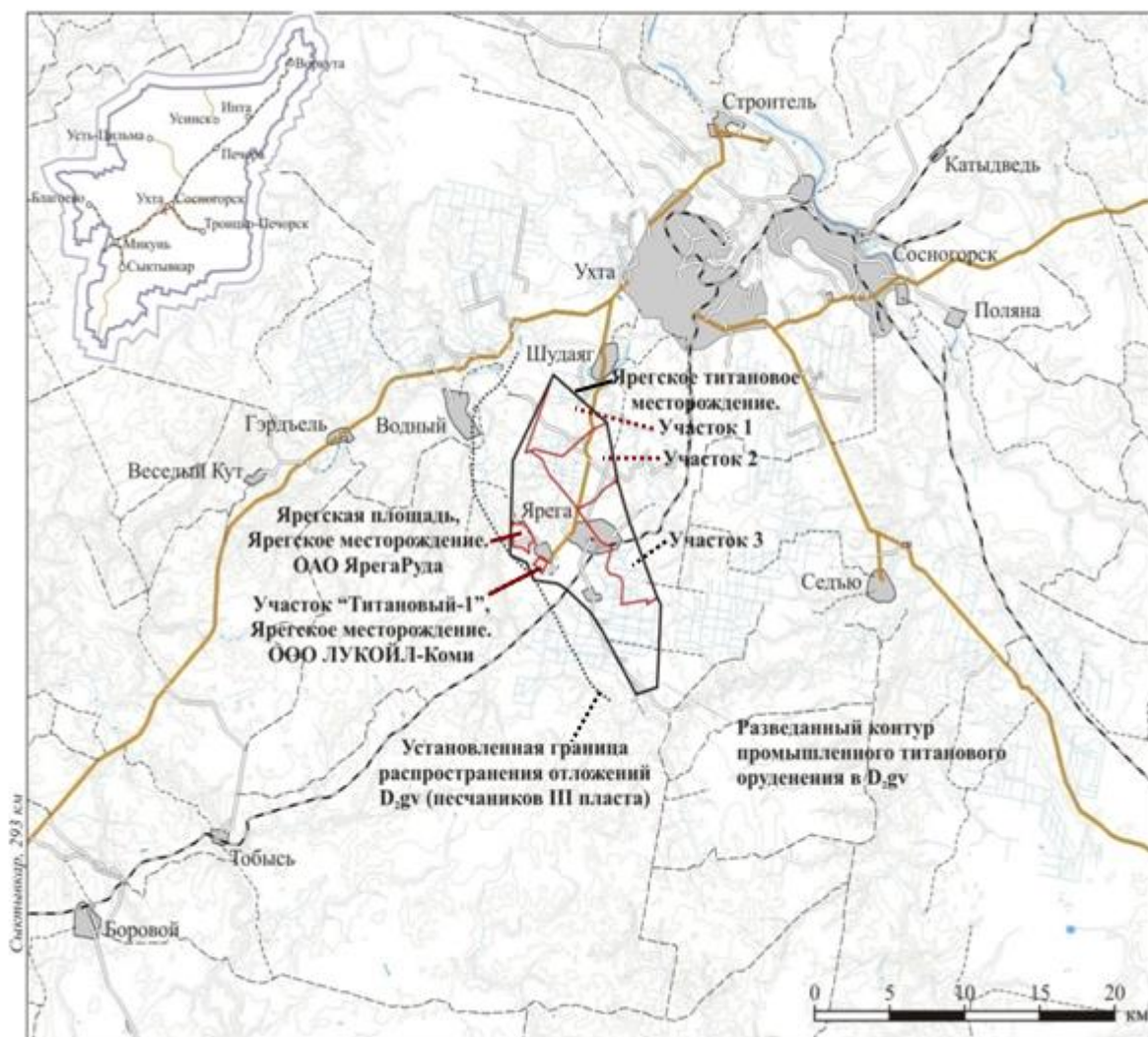


Рисунок 1.1 – Географическое положение Ярегского месторождения (материалы Института геологии имени академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

### 1.1.2 Геологическое строение месторождения

Ярегское месторождение титана располагается в Республике Коми, в 20 км к юго-востоку от г. Ухты. Район месторождения приурочен к северо-восточному склону Южного Тимана, к своду Ухтинской антиклинальной структуры, имеющей северо-западное простирание, достигающей 200 км в длину и до 60 км в ширину. Вместе с крупным Водненским рудопроявлением, другими более мелкими проявлениями и пунктами лейкоксеновой минерализации месторождение образует крупный Ярегский рудный узел (Рисунок 1.2, по В.Г. Колокольцеву [17]). В строении района Ярегского месторождения принимают участие верхнепротерозойские (рифейские), девонские и четвертичные образования (Рисунок 1.2).

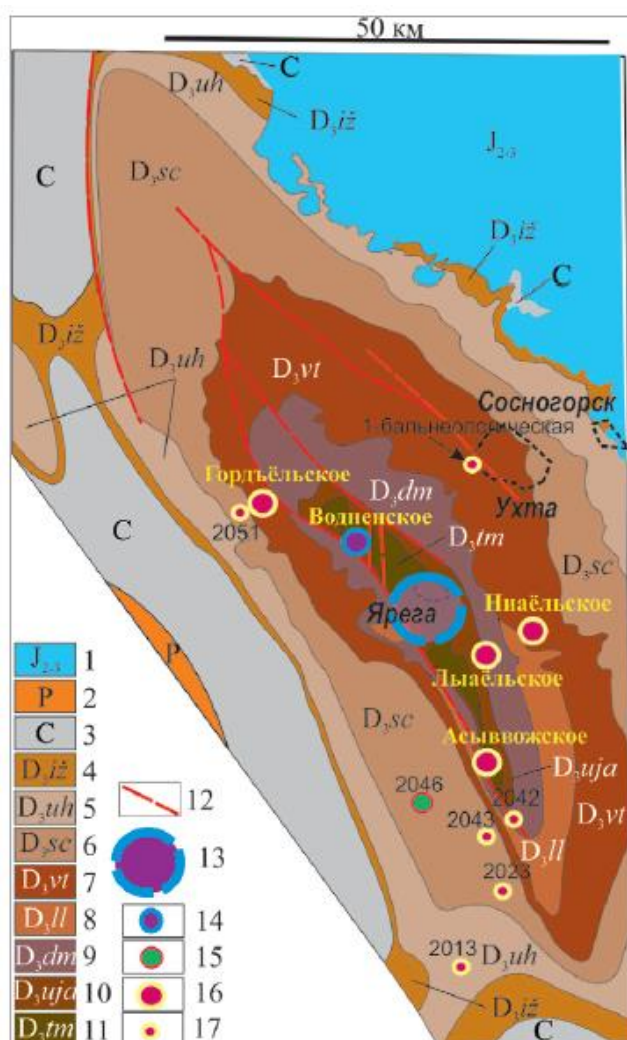


Рисунок 1.2 – Геологическая карта Ярегского узла: 1-средне-верхнеюрские отложения; 2-пермские отложения; 3- каменноугольные отложения; девонские отложения: 4-ижемская свита; 5-ухтинская свита; 6-сирачойская свита; 7-велянская свита; 8-лыяельская свита; 9-доманиковская свита; 10-устьярегская свита; 11-тиманская свита; 12-разломы; 13-Ярегское нефтетитановое месторождение; 14-лейкоксеновое рудопроявление (известное ранее); 15-пункт лейкоксеновой минерализации (известные ранее); 16-лейкоксеновое рудопроявление (впервые обнаруженные); 17-пункт лейкоксеновой минерализации (впервые обнаруженные). Цифрами на карте отмечены номера скважин [17]

Метаморфизованные породы верхнепротерозойского структурного этажа представлены лейкоксенсодержащими кварц-серицитовыми сланцами, кварцевыми песчаниками, кварцитами с редкими прослоями гравелитов, конгломератов и филлитов лунвожской (RF<sub>2</sub>ln) и покьюской (RF<sub>2</sub>pk) свит, изученных в большом числе скважин и обнажений горных пород [18]. Породы смяты в крутые складки и разбиты многочисленными трещинами на отдельные блоки. В пределах участка добычи нефтетитановых руд (шахтное поле нефтешахты № 3) породы верхнепротерозойского этажа залегают на глубинах 130–230 м от поверхности.

На размытой поверхности метаморфических сланцев, сохранившей фрагменты площадной коры выветривания мощностью от первых десятков сантиметров до первых метров, залегают со структурным несогласием базальные отложения среднего и верхнего девона. В последние годы появились данные о возможном присутствии здесь отложений нижнего девона, представленных преимущественно аргиллитами, выполняющими небольшие впадины в верхнепротерозойском рельефе [19].

Максимальная мощность (до 100 м) средне-верхнедевонской терригенной формации отмечена в своде Ухтинской антиклинали, минимальная (до 40-50 м) – в восточном направлении, с полным выклиниванием в западном направлении. Терригенная формация перекрывается вулканогенно-осадочной формацией верхнего девона. Магматические образования в границах рудного узла представлены палеозойскими базальтами и долеритами Канино-Тиманского долеритового комплекса.

Промышленные концентрации титановых минералов приурочены к отложениям чибьюской свиты среднего девона и джьерской свиты верхнего девона [18]. Отложения чибьюской свиты вмещают все подсчитанные и утвержденные запасы титановых руд. В местной стратиграфической схеме продуктивные на нефть отложения, вмещающие титановые россыпи, получили наименование III пласта. Его мощность составляет около 40 м. Условно он разделяется на верхнюю, среднюю и нижнюю пачки, в которых локализуются россыпи титана (Рисунок 1.3, 1.4).

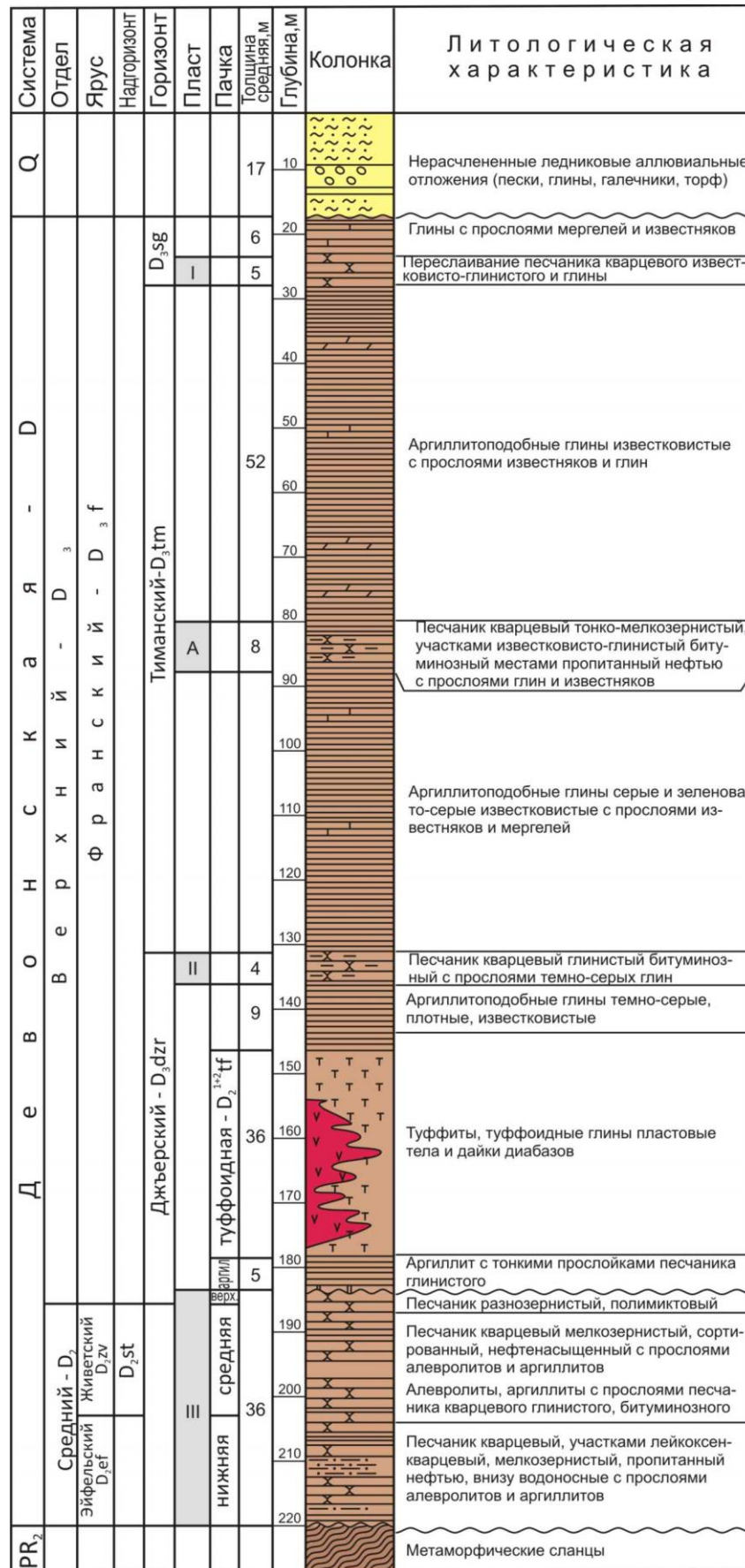


Рисунок 1.3 – Сводный геолого-геофизический разрез Ярегского месторождения, масштаб 1:1000  
[20]



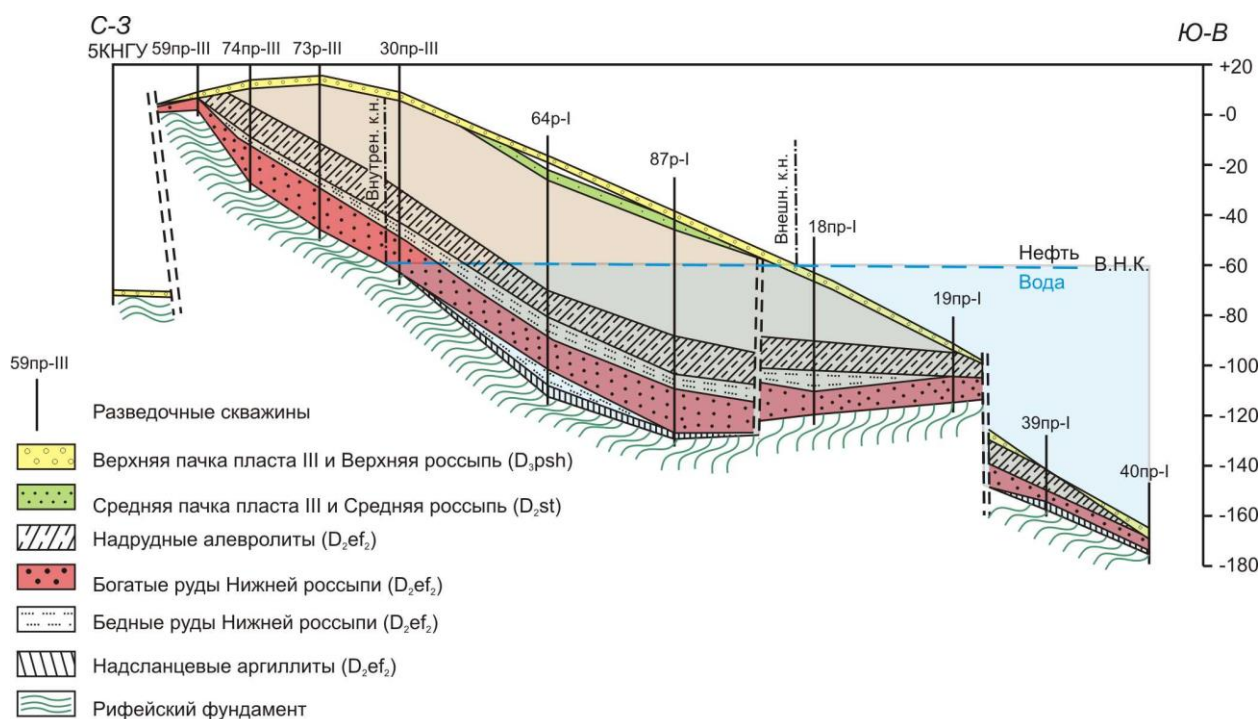


Рисунок 1.4 – Схематический разрез пласта III Ярегского месторождения и расположения в нем титановых россыпей [21]

Нижний (основной) рудный горизонт, сложенный песчаниками лейкоксен-кварцевыми, разнозернистыми с прослоями аргиллитов, алевролитов, гравелитов и конгломератов, приурочен к нижней подсвите чибьюской свиты ( $D_2\text{сб}$ ) среднего девона. Характерно закономерное уменьшение крупности зерен и улучшение сортировки материала снизу вверх по разрезу. Залегает он непосредственно на рифейских сланцах, иногда – на надсланцевых аргиллитах. По форме россыпь представляет собой непрерывную субгоризонтальную пластовую залежь тиманского простирания, мощность которой закономерно уменьшается от осевой части древней депрессии к ее бортам и контролируется внутри депрессии множеством структурно-эрозионных выступов и ложбин, имеющих в основном субмеридиональное простирание. В пределах разведанного контура общая мощность рудного пласта – до 32 м, средняя мощность – 14.5 м [20].

В балансовых запасах среднее содержание  $\text{TiO}_2$  составляет – 10.5 %,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 0.06 %,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  – 0.004 %. В тяжелой фракции, выход которой от 15 до 40 %, преобладают лейкоксен и анатаз, в малых количествах присутствуют циркон, брукит, сидерит, гетит. Акцессорные минералы представлены ильменитом, рутилом, сфеном, монацитом, ксенотимом. В знаковых количествах (1–3 зн.) обнаруживается мелкое золото. Для легкой фракции зафиксировано наличие янтаря. Для пород горизонта характерны наложенные процессы сидеритизации и окварцевания, что накладывает отпечаток на технологические свойства руд. Окварцевание вызывает обрастание

зерен лейкоксена новообразованным кварцем. Сидерит встречается в виде цемента в песчаниках, сферолитов размером от 0.1 до 1.0 мм или образует крупные желваки и агрегаты [17].

Россыпь нижнего горизонта включает все балансовые запасы титановой руды Ярегского месторождения. Общая протяженность россыпи прогнозируется в 55 км при ширине до 40 км. Протяженность разведанной части россыпи в северо-западном направлении 19.5 км, ширина до 9 км. Балансовые руды, оконтуренные по бортовому содержанию  $TiO_2$  - 6 %, выделены на площади 93 км<sup>2</sup> [20].

Средний рудный горизонт приурочен к верхней части чибьюской свиты и представлен лейкоксен-кварцевыми мелко- и среднезернистыми песчаниками. В пачке мощностью до 65 м (в пределах шахтного поля шахты № 3 – 30 м) выделяются ритмичные слои песчаников, алевролитов и аргиллитов (преобладают в средней части). Содержание диоксида титана варьируется от 2.0 до 15.5 %, составляя в среднем 4.9 %. Мощность россыпи изменяется от 0.4 до 13.4 м, средняя – 2.98 м. Максимальные мощности характерны для центральной части россыпи. Протяженность разведанной части средней россыпи на северо-запад 7.5 км, ширина – до 2.85 км. Россыпь включает в себе только забалансовые запасы [20].

В состав терригенной титановорудной формации входит титаноносная толща, являющаяся нижней частью джьерской свиты нижнефранского подъяруса и перекрывающая чибьюскую свиту (Рисунок 1.3). Данная толща залегает с размывом на различных стратиграфических уровнях нижележащего разреза: в северо-западной части – на верхнепротерозойских метаморфических породах и нижней россыпи, в центральной части – на средней россыпи. Верхний рудный горизонт титаноносной толщи представлен песчаниками лейкоксен-кварцевыми грубозернистыми. В песчаниках встречаются включения гальки, дресвы сланцев, кварцитов, алевролитов. В основании толщи залегают песчаники, гравелиты и конгломераты, сложенные хорошо окатанными плоскими гальками сланцев, кварцитов [17]. Мощность рудного горизонта 14 м, составляя в среднем 3.1 м. Содержание  $TiO_2$  варьируется от 2.0 до 21.9 % и в среднем составляет 5.97 %. Верхние и нижние части россыпи схожи по минеральному составу. Главный рудный компонент – лейкоксен, по сравнению с другими толщами в меньшем количестве встречается брукит (0.2–5 %) и анатаз (0–8 %). Верхняя россыпь вмещает только забалансовые руды.

Далее по разрезу следует аргиллитовая пачка мощностью до 10 м, перекрывающаяся вулканогенной толщей, сложенной базальтами, туфами, туфобрекчиями и туффитами основного состава с прослоями аргиллитов, алевролитов, песчаников, мощностью до 70 м. В разрезе выделяются маломощные (1–5 м) бедные пласты II, A и I (Рисунок 1.3). Выше по разрезу залегают саргаевские, доманиковые и другие терригенно-карбонатные отложения позднего девона (франский ярус).

Девонские отложения перекрыты сплошным чехлом рыхлых четвертичных отложений средней мощностью 28 м. В основании четвертичных отложений обычно наблюдаются ледово-морские валунные суглинки и глины, которые включают линзовидные прослои разнозернистых песков с гравием, галькой и валунами различных пород.

Генетический тип месторождения определен как комплекс генетически связанных разновозрастных погребенных россыпей, объединенных единым геологическим контуром [15]. По фациальной принадлежности рассматриваются гипотезы прибрежно-морского (К.Г. Болтенко, Н.В. Кулланда и др.), дельтового (В.А.Калюжный и др.) или континентального аллювиального (А.Р. Сушон, Г.П. Левин) накопления осадков. В последние годы по литолого-стратиграфическим признакам нижняя и средняя россыпи сопоставляются с континентальными образованиями, а верхняя – с прибрежно-морскими [17, 19, 22].

Источником россыпей большинство исследователей считают глубоко проработанную кору химического выветривания метаморфических сланцев позднего протерозоя, свежие разности которых на территории Ярегского месторождения нередко содержат зерна лейкоксена размером до 1.5 мм, а в коре выветривания сланцев каолинит-гидрослюдистого состава содержание двуокиси титана возрастает в 1.3–1.5 раза. В отношении Пижемского месторождения магматическая [23] и гидротермально-метасоматическая [18] идеи происхождения повышенных концентраций титана не имеют достаточных оснований и противоречат фактическим данным. Хотя, в силу высокой подвижности титана в очень кислых и очень щелочных средах могут формироваться его повышенные концентрации в гидротермально-измененных породах, совместно с фосфором, редкими землями (в форме монацита), бором (в форме турмалина) и цирконием (в форме циркона) [24].

### **1.1.3 Минералогия лейкоксеновых руд**

Минералогия титановых россыпей и титаносодержащих метаморфических пород на Тимане детально проработана, отражена в многочисленных работах В.А. Калюжного, Д.П. Сердюченко, Н.Э. Гернгардт, К.П. Янулова, А.Р. Сушона, О.С. Кочеткова, В.В. Лихачева, И.В. Швецово́й, А.М. Плякина, В.В. Беляева, В.Д. Игнатьева, И.Н. Бурцева, Л.В. Махлаева, И.И. Голубевой и ряда других исследователей [5, 13, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

В составе пород продуктивного пласта на Ярегском нефтетитановом месторождении было установлено более 40 минералов разных систематических классов, твёрдые битумы и различные углеродистые остатки [28].

Кварц является главным породообразующим минералом руд (Таблица 1.1). Его доля в зернистой части руд не менее 70 %, а с учетом мельчайших кварцевых частиц в шламовой

фракции ( $-0.02$  мм) – более 75 %. Среди разновидностей кварцевых зерен различается полупрозрачный сливной кварц и молочно-белый кристаллический кварц – продукты разрушения пород и кварцевых жил верхнего протерозоя. Широко проявлена регенерация кварцевых зерен, кварцевая каемка на зернах лейкоксена. Присутствуют дипирамидальные кристаллы прозрачного кварца (до 1.5–2.0 см по длинной оси) [17].

Среди слюдистых минералов преобладает серицит, постоянно встречаются чешуйки хлорита, реже биотита и еще реже галлуазита. Слюдистые минералы находятся в тонкозернистых сростках с кварцем и сидеритом, образующих цемент песчаников .

Главным титансодержащим минералом песчаников является лейкоксен. По его генезису еще нет единой точки зрения. Ярегский лейкоксен представляется аморфным образованием, сингенетическим агрегатом микрокристаллов титановых минералов (аутигенный лейкоксен) или псевдоморфозой, развивающейся по какому-либо титановому минералу (чаще всего по ильмениту). Вслед за В.А. Калюжным, К.П. Януловым, И.В. Швецовой, В.Д. Игнатьевым, И.Н. Бурцевым, И.И. Голубевой и др. исследователями автор придерживается мнения об апоильменитовом происхождении преобладающего количества лейкоксена, сконцентрированного в Ярегском месторождении.

Таблица 1.1 – Средний минеральный состав титановых россыпей Ярегского месторождения [20]

(по результатам минералогических анализов групповых проб)

№ п/п	Россыпи и типы руд	Кол-во проб	Выход в %			Среднее содержание минералов в %								Отнош. в долях	Содер. един.
			тяжелая	легкая	шламовая	лейкоксен	анатаз	циркон	сидерит	пирит	прочие тяжелые минералы*	кварц-слюд. агрегаты	кварц		
1	Верхняя россыпь	127	15.42	64.22	20.36	9.87	0.07	0.008	4.62	0.17	0.185	15.02	49.2	0.007	0.85
2	Средняя россыпь	18	5.44	85.68	8.88	4.66	0.093	0.01	0.51	0.07	0.097	4.6	81.08	0.02	1.07
3	Нижняя россыпь	602													
3.а	верхние забалансовые	182	4.26	77.04	18.70	3.22	0.18	0.053	0.51	0.09	0.147	12.65	64.45	0.055	1.77
	в т.ч.: тонкозернистые	92	3.23	77.24	19.53	2.44	0.12	0.053	0.41	0.10	0.107	14.89	62.35	0.050	1.77
	в т.ч.: мелкозернистые	90	5.31	76.84	17.85	4.01	0.24	0.052	0.62	0.08	0.187	10.41	66.51	0.060	1.76
3.б	балансовые	353	12.12	73.93	13.95	10.23	0.34	0.033	1.16	0.15	0.151	11.48	62.61	0.033	1.09
	в т.ч.: мелкозернистые	205	11.43	74.76	13.81	9.63	0.36	0.038	1.08	0.17	0.132	10.92	63.86	0.037	1.12
	в т.ч.: разно- и грубо-зернистые	148	13.08	72.78	14.14	11.06	0.31	0.029	1.30	0.12	0.181	12.32	60.54	0.028	1.06
3.в	нижние забалансовые	67	10.67	63.72	25.61	5.52	0.08	0.013	4.83	0.07	0.157	26.40	37.32	0.014	1.01
	в т.ч.: разнозернистые глинистые	22	8.35	59.91	31.74	4.37	0.05	0.012	3.68	0.06	0.178	25.10	34.81	0.011	1.00
	в т.ч.: грубозернистые менее глин	45	11.80	65.59	22.61	6.08	0.09	0.014	5.42	0.08	0.116	27.04	38.55	0.015	1.01

\* Прочие тяжелые минералы – турмалин, магнетит, ильменит, рутил, брукит, сфен, ставролит, хлорит, гидроокислы железа.

Таким образом, ярегский лейкоксен представляет собой промежуточную минеральную форму выветривания между ильменитом и рутилом или анатазом, формирующуюся в процессе выноса железа из ильменита. Лейкоксен Ярегского месторождения представляет собой не отдельную минеральную фазу, а полиминеральный агрегат микрокристаллов. Содержание  $TiO_2$  в лейкоксене варьируется от 50 до 70 %,  $SiO_2$  – от 30 до 50 % (Таблица 1.2). В порах лейкоксеновых зерен находятся микроскопические включения множества минералов, образующих с ним тесные сростания. Высокое содержание кварца в лейкоксене объясняется его первичным метаморфогенным генезисом [22].

Для месторождений Тимана, включая Ярегское месторождение, установлены четыре разновидности лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит, рутиловый, анатазовый и рутил-анатазовый лейкоксены [13, 15, 28].

Морфологически лейкоксен представляет собой уплощённые зёрна, овальной формы пепельно-серого и темно-серого цвета, иногда с желтоватым и зеленоватым оттенком за счёт кварц-хлоритовой рубашки. Размер зёрен колеблется в широких пределах: от пелитовой размерности до первых миллиметров по длинной оси, преобладают зерна класса 0.3–0.1 мм. Плотность лейкоксена колеблется в пределах 2.8-4.2 г/см<sup>3</sup>, большие значения плотности свойственны лейкоксену темного (темно-серого и черного) цвета, с реликтами измененного ильменита и измененному ильмениту (псевдорутилу).

Содержание  $TiO_2$  в лейкоксене варьирует в пределах 50–75 %, модальное значение заключено в значительно более узком интервале 58–64 %. Содержание в лейкоксене кремнезема относительно выдержано – 28-31 %, большая часть относится к ксеногенным зернам кварца, захваченным при росте минералов титана. Следует отметить постоянное относительно высокое содержание в лейкоксене окиси алюминия (от 2 до 7 %), следы оксидов кальция (около 1 %), магния, марганца (менее 1 %), низкие концентрации серы, связанной с включениями пирита, фосфора (десятые доли процента) и хрома (сотые доли процента). Содержание суммы окислов PЗЭ в лейкоксене составляет 0.05-0.2 (Таблица 1.2).

Рутил встречается в виде единичных полуокатанных кристалликов столбчатого, игольчатого облика, иногда образующих коленчатые двойники. Цвет их буровато-красный, буровато-жёлтый до черного, с алмазным блеском в свежем изломе.

Анатаз присутствует чаще всего в виде хорошо образованных тонкопластинчатых кристаллов с преимущественным развитием граней пинакоида. Кристаллы прозрачные или окрашены в голубой, реже жёлтый цвет.

Брукит встречается почти повсеместно в тяжёлой фракции песчаников в количестве единичных знаков. Представлен хорошо ограниченными коричневыми и красно-жёлтыми с алмазным блеском кристаллами и их сростками.

Таблица 1.2 – Химический состав лейкоксена Ярегского месторождения

Оксиды	Среднее содержание в %			
	Нижняя россыпь	Средняя россыпь	Верхняя Россыпь	Рифейские сланцы
TiO <sub>2</sub>	64.31	63.9	59.3	58.33
SiO <sub>2</sub>	28.45	29.0	31.3	37.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	1.91	3.07	2.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.37	3.20	3.47	5.00
CaO	0.29	0.27	0.33	0.18
MgO	0.12	нет анализов		
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0.43	нет анализа	0.26	нет анализа
Σ TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.074	0.065	0.085	нет анализа
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.072	0.067	0.06	0.075
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0043	нет анализа	0.0049	0.0029
ZrO <sub>2</sub>	0.028	нет анализа	0.014	нет анализа
CrO <sub>2</sub>	0.011	нет анализа	0.01	нет анализа
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.018	0.032	0.02	нет анализа
п.п.п.	1.62	1.56	2.05	2.3

При решении практических вопросов вовлечения в разработку данного месторождения, как крупнейшего источника сырья для титановой отрасли, укоренилось мнение о том, что состав этого своеобразного сырья очень сложный для промышленного использования. Сравнительная оценка предложенных ранее технологических решений позволяет говорить о большом потенциале для внедрения инновационных технологий переработки руд Ярегского месторождения. Важным обстоятельством является необходимость разработки эффективной технологии утилизации кремнисто-титановых отходов обогащения, и получение новых многофункциональных материалов на основе оксидов титана и кремния. Актуальным остается вопрос извлечения редких металлов и РЗЭ из лейкоксеновых концентратов.

## 1.2. Технологии переработки песчаников Ярегского месторождения

Основными направлениями применения титанового сырья, являются производство пигментного диоксида титана (90 %) и металлического титана (7 %), а оставшаяся небольшая его часть расходуется в электродной промышленности и для получения новых материалов (катализаторов, сорбентов). Основным природным сырьем для реализации этих целей служат ильменитовые и рутиловые концентраты, которые перерабатываются традиционными хлорным и сульфатным способами.

*Сульфатный (сернокислотный) способ* был внедрен в промышленность в 1931 г. для производства анатазной, а в 1941 г. и рутильной формы диоксида титана. Доля диоксида титана производимого сульфатным способом в мире, не превышает 30 %. К значительному сокращению объемов применения сульфатного способа привела, помимо прочих факторов, разработка и внедрение в промышленность технологии получения искусственного (синтетического) рутила из ильменитовых концентратов.

Технологические стадии сульфатного способа могут быть сведены к следующим процессам: растворению руды в 92-94% серной кислоте, при этом образуются растворы сульфатов титана, железа и других металлов; осаждение с получением гидратов титана; промывка и прокаливание при 850 – 950 °С.

Недостатками сульфатного способа производства  $TiO_2$  являются большой расход серной кислоты, а также необходимость утилизации больших объемов твердых (сульфата железа) и жидких (гидролизной серной кислоты) отходов. Кроме перечисленных недостатков, сульфатный способ имеет особенность, связанную с низкой скоростью растворения в серной кислоте диоксида титана рутильной формы, что сильно затрудняет переработку рутиловых концентратов. В этой связи по данному способу могут перерабатываться исключительно перовскитовые, сфеновые, ильменитовые концентраты, а также титановые шлаки. Но, несмотря на указанные недостатки, из-за простоты производства  $TiO_2$  данная технология продолжает развиваться в ряде стран, особенно в Китае.

*Хлоридный (хлорный) способ* производства диоксида титана в рутильной модификации был изобретен компанией «Дюпон» в 1950 г. Этот способ включает в себя фазовые реакции взаимодействия титановой руды с хлорным газом в условиях пониженного давления [31]. Результатом процесса является образование тетрахлорид титана ( $TiCl_4$ ) и примесей хлоридов металлов, которые затем удаляются.

Процессы гидролиза или окисления применяют для перевода  $TiCl_4$  в пигментный диоксид титана. Реакцию окисления проводят в присутствии восстановителей – как



правило, твердых углеродных материалов (антрацита, кокса, древесного угля) и/или газообразного СО. В результате чего получается диоксид титана с высокой укрывистостью, разбеливающей способностью и белизной.

Объемы производства диоксида титана хлорным способом превышают мощности сульфатного способа. И связано это с процессами получения не только диоксида титана, но и с использованием тетрахлорида титана как основного сырья в современных процессах получения титановой губки (металлического титана). При этом, необходимым требованием для хлорного метода являются преимущественное использование богатых по диоксиду титана рутиловых концентратов. Сложный минеральный состав и наличие в лейкоксеновых рудах Ярегского месторождения значительной доли кварца оставляет открытым вопрос о вовлечении месторождения как крупнейшего источника сырья для титановой отрасли в один из технологических процессов, используемых мировой промышленностью.

Исследования по обогащению ярегских нефтеносных песчаников с 1960–х годов проводились в следующих научно-исследовательских организациях: Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов (ВНИИПГ); ИМЕТ АН СССР; ПечорНИПИнефть; Институт Уралмеханобр; Государственный институт редких металлов (Гиредмет); Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт (ЦНИГРИ); Отдел химии Коми НЦ УрО РАН. Результатом проведенных исследований [6, 32, 33, 34] стала следующая флотационная схема обогащения.

Ярегские нефтеносные пески, содержащие от 6 до 9 % тяжелой нефти, 10 %  $TiO_2$  и 80 %  $SiO_2$  дезинтегрируют до крупности 0.3 мм, с последующей флотацией при рН пульпы 8-9, которая достигается добавкой  $Na_2CO_3$  (техническая сода). Нефть, являющаяся флотореагентом, смачивает титансодержащие частицы и не смачивает частицы кварца, что позволяет разделить нефтетитановую руду на кварц и нефтетитановый концентрат. Полученный флотационный концентрат содержит до 50%  $TiO_2$ , при извлечении титана до 88 % из исходной руды. Следующим этапом технологической переработки руды является отделение нефти от минеральной фазы методом экстракции керосином, в результате чего получают титансодержащий концентрат, содержащий до 5 % остатка нефти. Удаление остатков органики из флотационного концентрата производится обжигом при температуре 1000 °С.

На выходе получают концентрат, который содержит 47-52 %  $TiO_2$ , 41-45 %  $SiO_2$ , а также примеси соединений железа, алюминия и РЗЭ. Полученный концентрат может стать альтернативным сырьем для производства пигментного диоксида титана и металлического титана. Однако, для удовлетворения требований для вовлечения такого продукта в

известные технологические процессы, необходима разработка технологии, позволяющих эффективно снизить содержание  $\text{SiO}_2$  в концентрате.

Например, решение проблемы использования лейкоксеновых концентратов в сульфатном способе привело к созданию технологии сернокислотной переработки лейкоксеновых концентратов [35]. Разработанная схема переработки включала стадию окислительного обжига концентрата (при 600–700 °С) с последующим измельчением до крупности 75 мкм и обработкой 40–43 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (при 120–130 °С) в течение 6–8 ч. Измельчение позволяет повысить реакционную способность лейкоксена, а также очистить концентрат от фосфора и хромофорных примесей. Обработанный концентрат сушат при 200 °С и повторно обрабатывают серной кислотой при температурах 250–280 °С [36, 37]. Однако данная технология не была реализована, из-за значительного повышения себестоимость титанового пигмента (в сравнении с пигментом из ильменитового сырья).

Другими наиболее известными приемами обогащения лейкоксеновых руд для получения высокотитанистых концентратов являются различные варианты щелочной обработки. Выделяют два направления: 1) выщелачивание обожженного флотационного лейкоксенового концентрата растворами  $\text{NaOH}$  под давлением в автоклавах; 2) спекание концентрата с содой или едким натром с дальнейшей гидрометаллургической обработкой спека.

Наибольший объем исследований в области автоклавной обработки лейкоксеновых концентратов связан с именами С.А. Сысолятина [33], Г.Р. Авджиева [11], В.В.Коржакова [32], Т.В. Черняковой и других ученых. Исследования проводились на базе лаборатории обогащения руд ПечорНИУИ, ПечорНИПИнефть, опытно-промышленной обогатительной фабрики Ярегского нефте-шахтного управления.

В основе подхода лежат реакции взаимодействия щелочного раствора ( $\text{NaOH}$ ) с нерудными минеральными примесями при высокой температуре и давлении, что позволяет растворить кварцевую «рубашку» лейкоксеновых агломератов. По данным вышеперечисленных авторов, выщелачивание концентрата проводится при расходе  $\text{NaOH}$  15 % от массы  $\text{SiO}_2$ , что составляет 65 кг на тонну. Температура процесса 190 °С и давлении 10 атм в течение 2 часов. В результате получается продукт, содержащий 71–80 %  $\text{TiO}_2$  и 12–20 %  $\text{SiO}_2$ . Дополнительная обработка обогащенного продукта  $\text{HCl}$  в сочетании с последующей доводкой на концентрационном столе [38] или с процессами дешламации (кристаллизация силикатных растворов с получением метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [11]) позволяют повысить содержание диоксида титана до 85 %. Отмечено, что для более полного растворения кремнезема требуется увеличение длительности времени обработки.

В 1963-1966 гг. на Ярегской опытно-промышленной обогатительной фабрике было произведено 1700 т автоклавного концентрата по описанной технологии. С целью сокращения длительности процесса, по рекомендации Ереванского НИИХимии, этап дешламации предложено заменить на обеспыливание, а давление повысить до 22 атм.

В Институте металлургии им А.А. Байкова (ИМЕТ) изучались процессы сплавления лейкоксеновых руд с содой в [39, 40, 41]. Основу процесса составляет окислительный температурный обжиг лейкоксена с содой при температуре 1000 °С (2 часа) с последующим водным выщелачиванием. Обработка титансодержащей твердой массы раствором HCl позволяет получать концентраты состава: 85–92 % TiO<sub>2</sub>, 5–6 % SiO<sub>2</sub>.

Все предложенные щелочные методы по переработке лейкоксеновых концентратов на TiO<sub>2</sub> сопряжены со значительным расходом реагентов. Кроме того, в качестве отходов образуется значительное количество щелочных и кислых солевых растворов, утилизация которых связана с энергоемкими операциями. Эти факторы не позволили реализовать щелочные методы переработки титановых концентратов в промышленности. При этом на сегодняшний день щелочные методы не потеряли своей актуальности, и все последующие работы направлены на уменьшение расходов реагентов, их модифицирование.

Одной из таких работ является схема автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком Ca(OH)<sub>2</sub> с участием NaOH в качестве активирующего и транспортирующего агента [42]. Согласно предложенному подходу лейкоксеновый концентрат подвергается магнетизирующему обжигу в восстановительных условиях. Стадия магнетизирующего обжига в данном процессе является самостоятельной технологией, предложенной в ИМЕТ [43] для разделения лейкоксена и кварца магнитной сепарацией. Магнетизирующий обжиг предусматривает постепенный нагрев сырья до 1100–1300 °С с последующим удалением свободного кварца электромагнитной сепарацией. На выходе содержание TiO<sub>2</sub> в концентратах увеличивается с 45 до 65 %. Далее проводят автоклавное выщелачивание кремнисто-титанового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH (3-5 г/л) при температуре 220 °С в течение 2-3 часов. Разделение продуктов автоклавного выщелачивания проводят мокрой электромагнитной сепарацией с получением рутильного продукта и гидрата метасиликата кальция. Рутильный продукт, обработанный раствором HCl, представляет собой искусственный рутил и содержит от 90 до 94 % TiO<sub>2</sub> и не более 2 % SiO<sub>2</sub>. Высушенный гидрат метасиликата кальция прокаливают при 1000–1050 °С с получением волластонита – универсального многофункционального материала для производства высокотемпературной керамики.

Среди других направлений для увеличения химической активности лейкоксеновых концентратов, повышения степени разложения серной кислотой, ИМЕТ УрО РАН и

Челябинским филиалом НИПРОИНС предложен способ высокотемпературного карботермического восстановления. Восстановительный обжиг концентрата проводят в среде углерода для перевода рутила в легкорастворимую в серной кислоте титансодержащую фазу – аносвит  $Ti_3O_5$  [44, 45]. Указанная цель достигается путем совместного измельчения лейкоксенового концентрата и твердого восстановителя (кокса, нефтяной кокс) с последующим обжигом массы (при 1200–1350 °С в течение 20–150 мин). Далее проводят охлаждение в воде или специальном агрегате, в котором поддерживается восстановительная атмосфера. Полученный концентрат перемалывают, смешивают с концентрированной серной кислотой и проводят нагрев смеси до 200 °С в течение 2 часов. Сквозные испытания, проведенные по термической активации на установке ИМЕТ УрО РАН и в промышленной печи ОАО «Уралмаш», показали, что вскрываемость активированного концентрата при обработке его кислотой составляет 93–95 % и из него может быть получен высококачественный пигмент. Однако термоактивация в промышленных условиях сопряжена с проблемами из-за высокого кислородного потенциала парогазовой атмосферы в обжиговых печах [45].

В Отделе химии Коми НЦ УрО РАН [9, 46, 47] проведены исследования по карботермическому восстановлению лейкоксена в вакууме с возгонкой  $SiO$  и его последующим осаждением на подложку. Восстановление оксидных компонентов лейкоксена проводится активированным углем при температурах до 1800 К и в диапазоне давлений газовой среды от глубокого вакуума ( $10^{-3}$  Па) до атмосферного давления ( $10^5$  Па). Предложенный подход позволяет достичь эффективного разделения титановых и кремниевых компонентов с возможностью получения: карбида титана ( $TiC$ ) и оксида кремния ( $SiO$ ), а также получение наноламинатных материалов на основе карбидосилицидной фазы  $Ti_3SiC_2$  [48]. В рамках работы по карботермическому восстановлению лейкоксена в вакууме были установлены условия образования твердого раствора аносвита, на основе которого могут быть получены новые конструкционные керамические материалы специального назначения, обладающие полупроводниковыми свойствами [49].

Также следует отметить работы по карботермическому восстановлению лейкоксенового концентрата в токе азота (1400–1600 °С) с образованием механической смеси карбида кремния  $SiC$  и карбонитрида титана  $TiC_xN_{1-x}$ , названного “тусином” [10, 50]. Тусин содержит 30–50 %  $Ti(C,N)$ , 50–70 %  $SiC$  и является материалом, который можно применять для создания электротехнических, абразивных, режущих, износостойких, футеровочных и огнеупорных материалов. Гетерогенные смеси разделяют кислотным разложением (смесью серной и азотной кислот). Результатом работы является пигментный

диоксид титана и модифицированный карбид кремния, а также радиопоглощающая и огнеупорная керамика.

Однако перечисленные методы карботермического восстановления с получением высокоценных материалов не решает проблемы использования огромных запасов руд Ярегского месторождения.

Исследования по возможности внедрения лейкоксеновых концентратов в хлоридную технологию с получением тетрахлорида титана описаны в работе [8]. Исходный концентрат с содержанием диоксида титана 45-68 % и диоксида кремния 25-50 % смешивают с углеродным восстановителем, обеспечивая однородность шихты. Затем проводят термическую обработку шихты в поле высокотемпературной дуговой плазмы до начальной стадии карбидизации оксида кремния. Сам процесс хлорирования идет при температуре 700-1200 °С с получением тетрахлоридов титана и кремния. Для последующей переработки хлориды разделяют с возвратом оборотного хлора в цикл. В 2004 г. специалисты ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» с применением данного подхода в шахтном хлораторе провели опытные работы по получению диоксида титана и титанового коагулянта из ярегских руд. В настоящее время ЗАО «СИГТЕК» осуществляет производство титанового коагулянта из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения. К недостаткам данной технологии можно отнести большой расход хлора за счет высоких содержаний оксида кремния, а также использование шахтного реактора хлорирования, который характеризуется низкой производительностью и полупериодическим действием, связанным с остановками для выгрузки непрохлорированного огарка.

В недавних разработках, связанных с хлоридным процессом переработки лейкоксеновых концентратов, применен процесс хлорирования в реакторах кипящего слоя [51]. При этом автоклавное выщелачивание кварц-лейкоксенового концентрата рассматривается как основная стадия обогащения руды для дальнейшей хлоридной переработки [52, 53]. В работах рассмотрен не только сам процесс автоклавного выщелачивания, но и приводятся сведения о влиянии примесей в автоклавном концентрате на процесс его дальнейшей переработки на  $TiCl_4$ .

### 1.3. Фторидные технологии переработки титансодержащего сырья

Принципиально новым подходом к переработке титановых руд может стать технология, основанная на применении соединений фтора. До недавнего времени фториды применяли в атомной промышленности в процессах производства гексафторида урана. Сейчас значительная доля фторидных технологий применяется в производстве фторполимеров.

Развитие процессов фторирования осуществляется по пути совершенствования реакций с участием таких агентов, как газообразный фтор, фтористый водород и фтористоводородная кислота. Сравнительно недавно большое внимание стало уделяться более технологичным соединениям фтора, к которым относятся аммонийные соли фтора ( $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) [54]. Преимуществом данных соединений является их агрегатное состояние в виде твердого вещества, а также высокая реакционная способность при плавлении ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ), которая может превосходить характеристику, свойственную безводному фтористому водороду и фтористоводородной кислоте.

Основы процессов переработки минерального сырья с помощью фторидов заключаются в использовании физико-химических свойств фторидных соединений. Некоторые фториды являются летучими и при нагревании испаряются или сублимируются, другие фториды являются растворимыми и могут выщелачиваться из массы, подвергнутой фторированию. Некоторые фториды подвергаются пиролизу или имеют различные рН осаждения. Таким образом, после фторирования в расплаве фторида получают смесь фторидов и фторметаллатов. Варьируя физико-химическими свойствами фторидов и фторметаллатов аммония, можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты.

Подходы к переработке титанового минерального сырья при помощи фторидов и получения из него диоксида титана и других ценных продуктов разрабатываются сотрудниками Томского политехнического университета [55, 56, 57, 58], Института геологии и природопользования ДВО РАН [59, 60].

В лабораторном масштабе испытана технология фтороаммонийной переработки ильменита Туганского месторождения (Таблица 1.3; Рисунок.1.5).

Таблица 1.3 – состав ильменитового концентрата (Туганское месторождение) [61]

Оксиды	TiO <sub>2</sub>	FeO	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Содержание, %	63	25.1	1.04	4	0.36	0.66	0.58	0.1	0.05	0.1	0.11	1.5	1.4

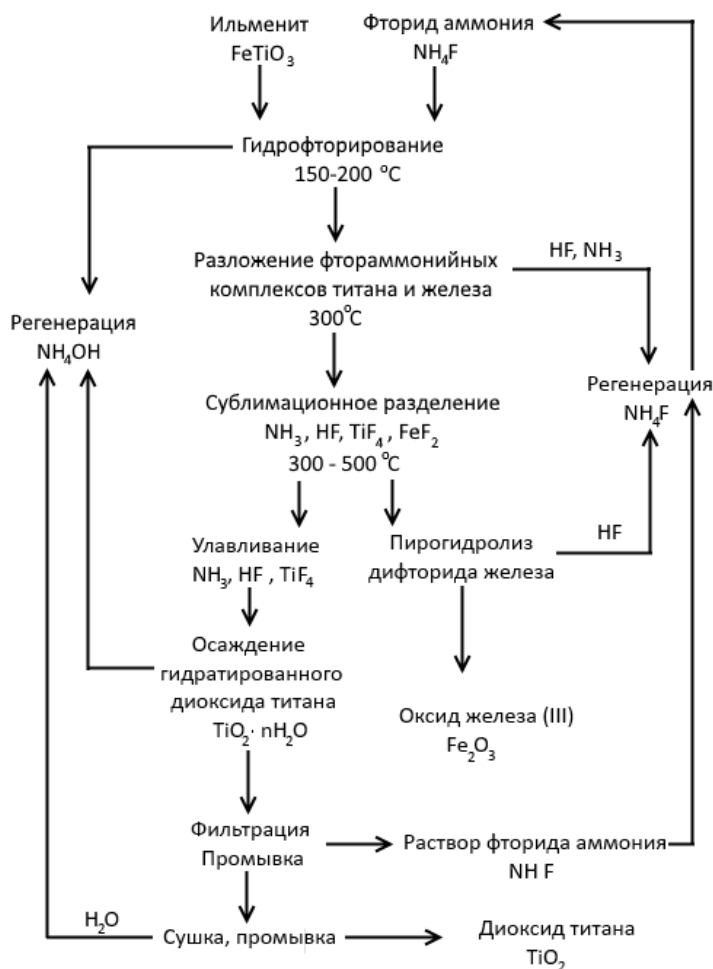
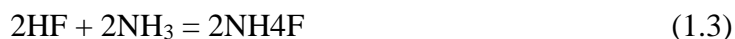
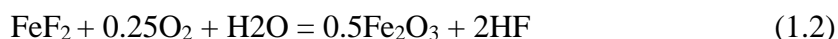


Рисунок 1.5 – Технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита [61]

В качестве основного реагента для переработки ильменита предложен фторид аммония. При фторировании ильменита фторидом аммония образуется смесь фторида титана и фторида железа. При нагревании выше 280 °С, фторид титана переходит в газообразное состояние. В общем случае, реакции фторирования ильменита можно описать следующими уравнениями.



Стронные компоненты, входящие в состав ильменитового концентрата, взаимодействуют с фторидом аммония от 500 до 1000 °С с образованием конденсированных фторидных соединений. Исключение составляет  $\text{SiO}_2$ , сублимация

которого в процессе взаимодействия с фторидом аммония протекает при 320 °С. Газообразный тетрафторид титана, полученный при температуре выше 280 °С, абсорбируют водой с последующим аммиачным гидролизом. Выпавший гидратированный осадок отфильтровывается, сушится и прокаливается (при 900 °С), с получением пигментного диоксида титана.

В работе [61], по идеализированной схеме материальных потоков фтороаммонийной переработки ильменита, установлено, что для получения 52 кг  $TiO_2$  требуется 100 кг ильменитового концентрата. Преимуществом процесса является замкнутость материальных потоков и возможность регенерации фторирующего реагента –  $NH_4F$ . Основным расходуемым компонентом является кислород воздуха, необходимый на стадии окисления железа. По разработанной технологии, из Туганского ильменитового концентрата, получен пигментный диоксид титана с содержанием  $TiO_2$  в 99.8 %. Присутствие примесей  $SiO_2$  не оказывает значительного влияние на рутиллизацию пигмента. На рисунке 1.6 приложена аппаратная схема по фтороаммонийной переработке ильменита. Расчеты показали, что такая технология позволит снизить себестоимость производства пигментного  $TiO_2$  на 50 %.

В октябре 2015 г. государственная корпорация «Росатом» одобрила проект АО «Сибирский химический комбинат» по созданию производства диоксида титана по фторидной технологии мощностью 20 тыс. т/год. Предложенная технология может быть успешно адаптирована и в дальнейшем использоваться для переработки ильменитовых (псевдорутитовых) концентратов, которые могут быть получены из титановых руд Пижемского месторождения. А переработка лейкоксеновых руд с применением фторидных соединений возможна с более глубоким изучением процесса фторирования кварцевой составляющей.

Оксид кремния, присутствующий в лейкоксене, также является перспективным сырьем для получения аморфного кремнезема, который используется в различных областях промышленности и пользуется большим спросом на отечественном и зарубежном рынках [62, 63]. Поэтому изучение фторидных процессов переработки лейкоксенового сырья с получением чистой силикатной продукции, титановых концентратов и ряда высокоценных продуктов из продуктов переработки, является актуальной задачей.



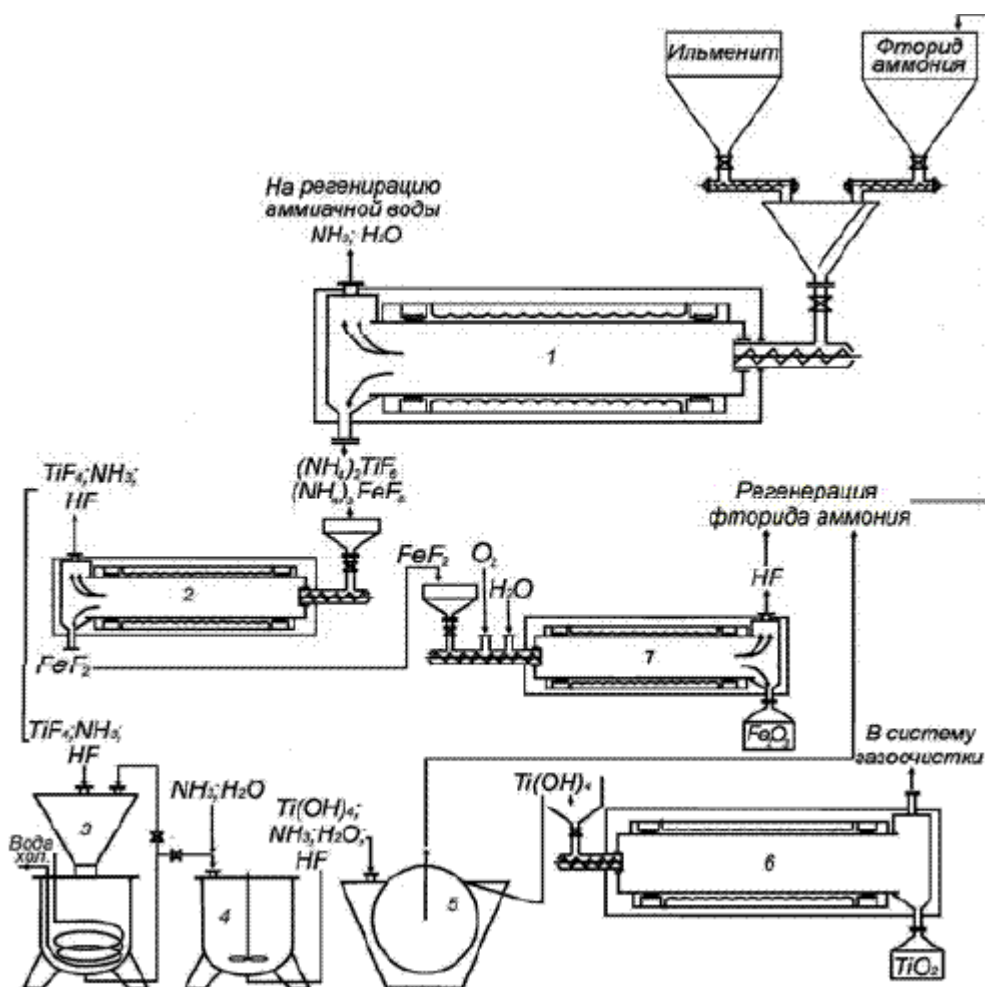


Рисунок 1.6 – Эскизная аппаратная схема фтороаммонийной переработки ильменита [61]

#### 1.4 Структура, применение, синтез амфотеросиликатов

Благодаря своей структуре цеолиты и цеолитоподобные материалы находят широкое применение в различных сферах промышленного производства и потребления. Каркас традиционных цеолитов выстроен из почти правильных тетраэдров ряда « $TO_4$ », где  $T$  – многозарядные ионы, обычно  $Si^{+4}$  и  $Al^{+3}$ . Ионы  $Si^{+4}$  сбалансированы четырьмя ионами кислорода в вершинах тетраэдра, поэтому кремний-кислородные тетраэдры, как первичные структурные элементы имеют электрически нейтральный заряд.

Ионы  $Al^{+3}$ , также как и  $Si^{+4}$ , имеют тетраэдрическую координацию по кислороду, что позволяет изоморфно замещать кремний в кремне-алюмокислородном каркасе, при этом сохранять формальный заряд (-1). Электронейтральность таких структурных единиц обеспечивается одно- и двухзарядными катионами щелочных и щелочноземельных металлов, расположенных среди тетраэдров. Особенностью архитектуры кремне-алюмокислородных каркасов цеолитов является наличие системы регулярных каналов и сообщающихся полостей, способных удерживать ионы, атомы и молекулы веществ,

размеры которых соответствуют размеру свободного пространства. Максимальные размеры каналов и полостей в цеолитах достигают 1-1.5 нм [64]. За счет своего каркасного строения и системы структурных каналов природные и синтетические цеолиты находят применение в качестве ионообменников, селективных сорбентов и молекулярных сит, а также матриц для получения нанокompозитных материалов. При всем многообразии направлений использования цеолитов, область их применения ограничена ввиду того, что они легко разрушаются под воздействием высоких температур, растворов кислот и щелочей, радиации [65]. В последнее десятилетие стремительно растет интерес к цеолитоподобным безалюминиевым амфотеросиликатам.

Безалюминиевые амфотеросиликаты с микропористой структурой описываются общей формулой  $A_xM_ySi_pO_q$ , где А – Na, K и другие щелочных и щелочноземельных катионы, а М – пяти- и шестикоординационные атомы (предпочтительно Ti, Nb, Zr), выполняющие роль центральных атомов в амфотерных оксокомплексах соответствующих структур. Основу этих структур составляют построенные из М-кислородных полиэдров (октаэдров, пятивершинников или тетраэдров) (Рисунок 1.7) и SiO<sub>4</sub>-тетраэдров смешанные каркасы, в полостях и каналах которых локализуются внекаркасные катионы, дополнительные анионы и молекулы воды. Такое строение обуславливает большее разнообразие топологических типов кристаллических структур и, как следствие, большую вариацию пористости и связанных с ней свойств: высокую устойчивость к агрессивным средам, разнообразия топологий внутренних полостей и каналов в структуре [66]. В связи с этим подобные материалы не только активно синтезируются, но и широко используются промышленностью для реализации новых технологических решений.

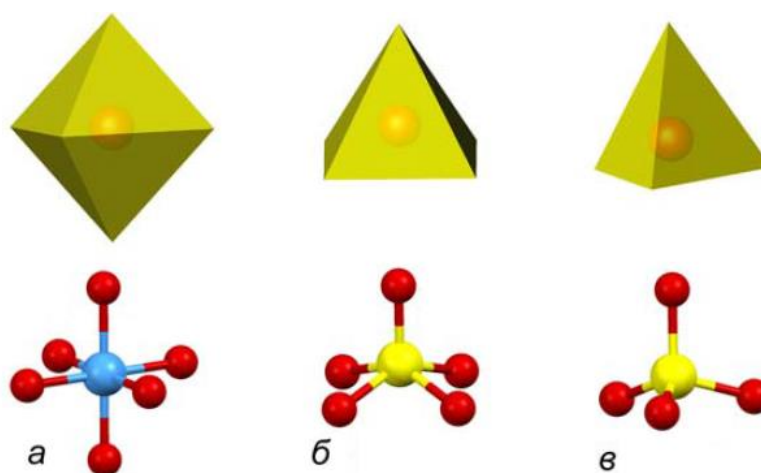


Рисунок 1.7 – Примеры координационных полиэдров Ti и Nb в полиэдрическом (верхний ряд) и скелетном представлении (нижний ряд): а - октаэдр [MO<sub>6</sub>]; б – пирамида [MO<sub>5</sub>]; в - тетраэдр [MO<sub>4</sub>] [67]

На территории Российской Федерации наибольшее разнообразие природных амфотеросиликатов установлено в щелочных магматических комплексах Кольского полуострова. Экстремальная щелочность первичных магматических расплавов и поздние наложенные гидротермальные процессы при дефиците алюминия способствовали кристаллизации уникальных минералов в Хибинском и Ловозерском массивах [68]. Среди амфотеросиликатов Кольского полуострова широкую известность получили титаносиликаты: зорит [1], ситинакит [2], линтисинит [4], иванюкит [3]. Уникальная способность к катионному обмену позволила создать на их основе ряд сорбентов, обладающих селективностью по отношению к стабильным катионам Sr, Cs, Cu, Rb, а также радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ .

История изучения титаносиликатов начинается с открытия в 1973 г. природного титаносиликата зорита,  $\text{Na}_8[\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH}_2)]_{13} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  – редкого гидротермального минерала, встреченного в виде розеток удлинненно-пластинчатых розовых кристаллов, образовавшихся при изменении вуоннемита, в эгирин-микроклин-натролитовой жиле «Юбилейная» (г. Карнасурт, Ловозерский массив) [69]. П.А. Сандомирским и Н.В. Беловым установлено в 1979 г., что кристаллической структурой зорита является смешанный каркас из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , октаэдров  $\text{TiO}_6$  и пирамид  $\text{TiO}_5$ , которые являются симметрично-эквивалентными относительно зеркальной плоскости симметрии, параллельной (001) [70]. Вытянутые вдоль оси *a* октаэдры  $\text{TiO}_6$  образуют цепочки. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  образуют двойные цепочки параллельные оси *c*, соединяющиеся тетрагональными пирамидами  $\text{TiO}_5$ . Внутри каркаса располагаются катионы натрия и молекулы воды (Рисунок 1.8).

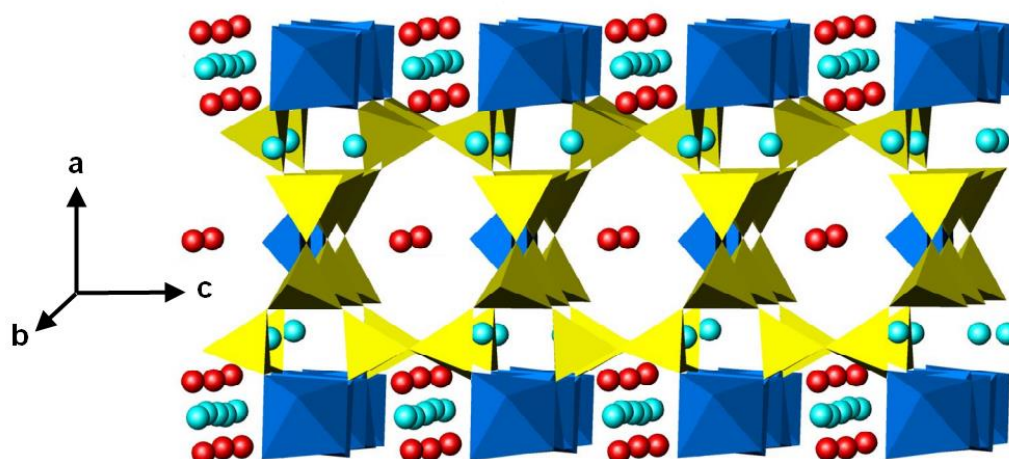


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура зорита. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  – желтые, полиэдры  $\text{TiO}_n$  ( $n = 5, 6$ ) – синие. Катионы натрия светло-голубых шары, молекулы воды красные шары [71]

Синтетический аналог зорита ETS-4 (Engelhard Titano-Silicate-4) получен Кузницким С.М. в 1989 г. [72]. Патент на изобретение и использование ETS-4 в качестве ионообменника для ионов стронция и абсорбента для молекул воды, метана, азота и других газов принадлежит фирме «Engelhard Corporation» (США). В 1999 году было предложено использовать зорит и ETS-4 в качестве материала для удаления  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из жидких радиоактивных отходов [73].

Позднее, пристальное внимание было обращено к минералу ситинакиту, открытому в 1992 г. Ю.П. Меньшиковым и его коллегами в породах Хибинского массива. Минерал встречен в ряде натролит-эгирин-микроклиновых жил, распространенных в районе гор Кукисвумчорр, Юкспорр и Коашва. Он также был найден в натролитизированных содалит-микроклин-эгириновых гидротермалитах в районе гор Коашва и Ньорпахк [74]. Кристаллическую структуру ситинакита,  $\text{KNa}_2[\text{Ti}_4\text{O}_5(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , составляют вытянутые по оси «с» цепочки кубанитоподобных кластеров из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров, объединенные в единый каркас одиночными  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрами [75]. При таком построении каркаса, в ситинаките присутствует система широких каналов, параллельных оси «с», которые заполнены катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  и молекулами воды (Рисунок 1.9).

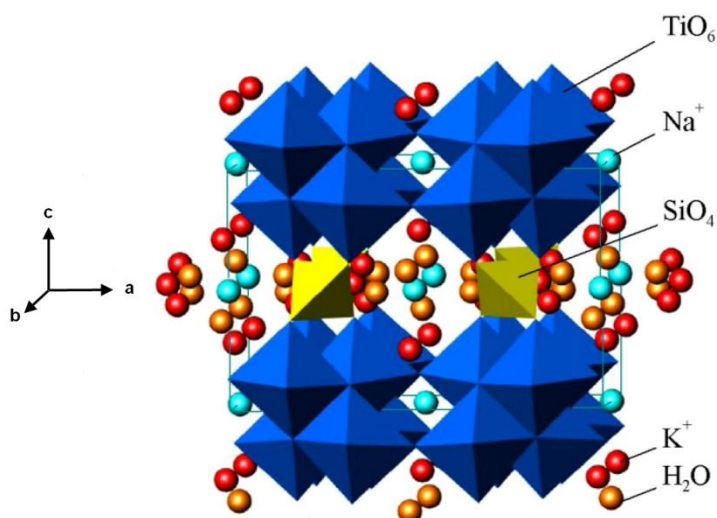


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура ситинакита [71]

Синтетический аналог ситинакита впервые получен в 1993 году в Sandia National Laboratories (США) [76, 77], а в 2000 г. был синтезирован титаносиликат состава  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , получивший коммерческое название CST (Crystalline Silico Titanate). CST был запатентован в качестве сорбента для радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{60}\text{Co}$  [2]. В настоящее время доступны две инженерные формы CST производства Union Oil Products (США): исключительно титановый IONSIV IE-910 и ниобийсодержащий IONSIV IE-911,

которые прошли испытания в Айдахской лаборатории и других ядерных центрах США [78, 79, 80, 81, 82].

Известные на настоящий момент представители группы иванюкита (иванюкит-Na-T, иванюкит-Na-C, иванюкит-K и иванюкит-Cu) открыты в 2009 г. в натролитизированном микроклин-эгирин-содалитовом пегматите в уртиках месторождения Коашва. Установлено, что иванюкит-Na-T является одним из продуктов изменения лампрофиллита, а все остальные члены группы образуются в результате частичной декатионизации иванюкита-Na-T и катионного обмена с растворами, обогащенными Cu.

Основу кристаллической структуры иванюкита-Na-T составляет титаносиликатный каркас, в котором кубанитовые группировки из четырех соединенных ребрами октаэдров  $TiO_6$  объединены посредством тетраэдров  $SiO_4$  в пористый каркас с трехмерной системой каналов (Рисунок 1.10) [83]. Сформированный таким образом каркас имеет трехмерную систему одинаковых восьмигранных каналов с кристаллографическим свободным диаметром равным 3.5 Å. Катионы натрия и/или калия, а также молекулы воды располагаются упорядоченно внутри каналов.

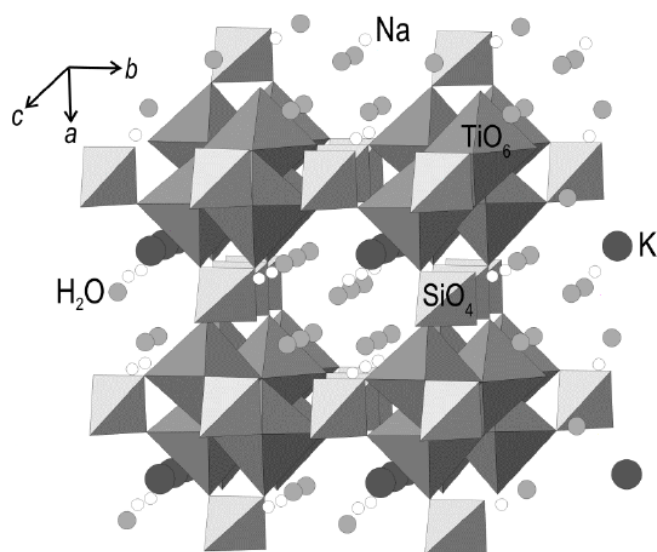


Рисунок 1.10 – Кристаллическая структура иванюкита Na-T [83]

Открытие иванюкита инициировало обменные эксперименты, показавшие весьма интересные результаты. В частности, было установлено, что при нормальных условиях иванюкит-Na способен полностью обменивать свои внекаркасные катионы на  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $(N_2H_5)^+$ ,  $(NH_4)^+$ ,  $Tl^+$  и частично – на  $Sr^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $La^{3+}$ . Важно, что цезийзамещенный иванюкит является более кристаллическим соединением, чем исходный минерал, вследствие чего он становится более устойчивым в растворах других солей и практически не участвует

в дальнейших обменных реакциях [84, 85]. Это означает, что иванюкит-Na может быть использован не только для сорбции, но и для консервации  $^{137}\text{Cs}$ , однако ввиду своей чрезвычайной редкости в природе он должен быть синтезирован в достаточных количествах.

Уникальная структура [86], высокая устойчивость к радиации и к изменению кислотно-основных свойств водных растворов, возможность регулирования состава и размера пор позволяют использовать титаносиликаты не только в процессах катионного обмена из водных растворов [87, 88, 89], но и применять их в процессах катализа, сепарации газов, аккумуляирования энергии (хранение и транспортировка водорода) [90, 91]. В США, Португалии и других западных странах помимо перечисленных выше минералов синтезированы искусственные аналоги сейдозерита, ненадкевичита, гётценита, пенквилксита, линтисита, умбита, натисита и ряда других соединений [1, 2, 72, 92].

Для синтеза титаносиликатов чаще используется гидротермальный метод. Следует отметить, что он изобретен с целью воспроизведения природных процессов образования минералов. С 1960 годов интерес к гидротермальному синтезу усилился в связи с разработкой промышленного метода получения монокристаллов кварца и успешной попытки синтеза весьма сложных соединений, не имеющих природных аналогов [93]. Такие факторы, как природа исходных реагентов, их концентрация, наличие органических компонентов, наличие или отсутствие механического влияния (в частности перемешивания),  $PT$  - параметры, оказывают существенное влияние на процесс гидротермального синтеза. В основе метода лежит высокая растворимость неорганических соединений (оксидов, силикатов, фосфатов, сульфитов и др.) в воде при повышенных температуре и давлении. Использование воды в качестве растворителя основывается на ее реакции самоионизации, которая усиливается с повышением температуры при постоянной плотности. Также растворителями выступают растворы минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) и оснований ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), которые при повышенных температурах подвержены самоионизации.

Процесс синтеза титаносиликатов включает в себя следующие основные стадии: приготовление растворов (гелей) титана и кремния, их гомогенизация и непосредственно синтез. В большинстве работ, посвященных синтезу, источником титана служат изопропилоксид титана  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , диоксид титана  $\text{TiO}_2$ , пероксотитанат натрия  $\text{Na}_4\text{TiO}_6$ , полученный из  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  или  $\text{TiOCl}_2$ , а также  $\text{TiCl}_4$ ; источником кремния – коллоидный кремний (Ludox-AS-40, Ludox-HS-40), пирогенный диоксид кремния, силикагель, диоксид кремния с различным размером частиц (от 12 до 200 мкм) или тетраэтилортосиликат  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]. Прекурсоры смешивают с растворами

щелочей (NaOH, KOH) при заданном молярном отношении Si:Ti, композицию помещают в автоклав и проводят гидротермальный синтез при температуре от 190 до 250 °С в течение 3–5 и более дней. В ряде случаев добавляют сторонние компоненты, такие, как тетраметиламмония или  $TiF_4$ , а также используют для синтеза предварительно высушенные гелевые композиции, влияющие на кристаллическую структуру титаносиликатов [99, 104, 105].

Кроме широко распространенного гидротермального метода, для сокращения времени синтеза титаносиликатов разрабатываются более простые варианты, основанные на использовании смесей олигоэтоксисилоксанов и спиртовых растворов солей металлов [106]. Такой подход включает следующие основные стадии: гомогенизация исходных компонентов, их гидролиз и поликонденсация при 60–100 °С при атмосферном давлении, выделение образующегося твердого продукта и его термообработка при 550–650 °С.

Необходимо отметить, что приведенные способы синтеза титаносиликатов предполагают использование дорогостоящих реагентов, поэтому на сегодняшний день одной из актуальных задач по их внедрению в промышленность является поиск альтернативных прекурсоров для их синтеза.

N. Ismail в работе [91] в качестве доступных источников кремния предлагает использовать золы электростанций; Liying Liua с соавторами в работе [107] рассматривает вариант синтеза титаносиликата с применением морского белого песка; Yew-Choo Ng и коллеги – золы рисовой шелухи [108]. При этом с экономической точки зрения основные затраты на производство титаносиликатных соединений связаны не с кремнеземом, а с источником титана.

Работ, посвященных синтезу титаносиликатов с использованием доступных источников титана, крайне мало. Можно выделить работы исследователей Кольского научного центра РАН, использовавших при синтезе титаносиликатов типа ETS-4 и ETS-10 [109, 110], SIV (Synthetic IVanyukite) [111] в качестве титанового прекурсора технические продукты переработки апатит-титанит-нефелиновых руд хибинских месторождений – аммоний сульфата оксотитана  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . Аммонийный сульфат оксотитана (АСОТ) получают из раствора, образующегося в процессе взаимодействия тонкоизмельченного минерала титанита ( $CaTiSiO_5$ ) с серной кислотой [112]. При кипении такой гетерогенной смеси титан (IV) из минерала переходит в жидкую сернокислотную фазу, которая отделяется от твердых продуктов реакции – ангидрита и гидратированного кремнезема – и из неё методом реагентной кристаллизации осаждается АСОТ [113]. Следует отметить, что в основу данной технологии заложена идея создания гибкой

технологической схемы, когда один из продуктов может являться исходным сырьем для получения других.

### **Выводы к Главе 1**

Выполненный обзор показал, что проблема использования труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения как титанового сырья в настоящее время остается нерешенной. Учитывая, что лейкоксен Ярегского месторождения является комплексным кремнисто-титановым сырьем, необходимо не только разрабатывать эффективные и экономически оправданные технологические процессы, позволяющие получать в качестве товарного продукта рутиловые концентраты, но и производить другие ценные продукты - аморфный кремнезем, титаносиликаты.

Уклон в сторону синтеза и изучения свойств титаносиликатов основан на дополнительной возможности в получении новой высокотехнологичной продукции. Синтезируемые титаносиликаты являются перспективными неорганическими сорбционными материалами, находящими применение в сорбционных процессах по извлечению долгоживущих радионуклидов (Cs, Sr) из водных сред, а также могут найти применение в процессах катализа. Использование отходов фторидной переработки при синтезе титаносиликатов может значительно сократить затраты на их промышленное производство и обеспечить экономическую эффективность разработки Ярегского месторождения лейкоксеновых руд.



## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

### 2.1. Реактивы и материалы, использованные в работе

- флотационный лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения (ЗАО «СИТТЕК», пос. Ярега, Республика Коми), очищенный от сторонних примесей и агрегатов на сите 1 мм;
- гидрофторид аммония  $\text{NH}_4(\text{HF})_2$ , квалификация «ч»;
- аммиак водный  $\text{NH}_4\text{OH}$ , квалификация «осч»;
- дистиллированная вода;
- бидистиллированная вода (удельное сопротивление 10 МОм)
- хлорид бария  $\text{BaCl}_2$ , квалификация «осч»;
- хлорид цезия  $\text{CsCl}$ , квалификация «осч»;
- хлорид стронция  $\text{SrCl}_2$ , квалификация «осч»;
- гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , квалификация «хч»;
- хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , квалификация «осч»;
- соляная кислота  $\text{HCl}$ , квалификация «осч»;
- диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  (кварц), квалификация «хч»;
- диоксид титана  $\text{TiO}_2$  (модификация рутил), квалификация «хч».

### 2.2 Фторидное обескремнивание лейкоксенового концентрата

#### 2.2.1 Методика фторирования концентрата

На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с применением гидрофторида аммония. Схема включает подготовку смеси лейкоксенового концентрата и гидрофторида аммония и дальнейшее их взаимодействие при заданной температуре.

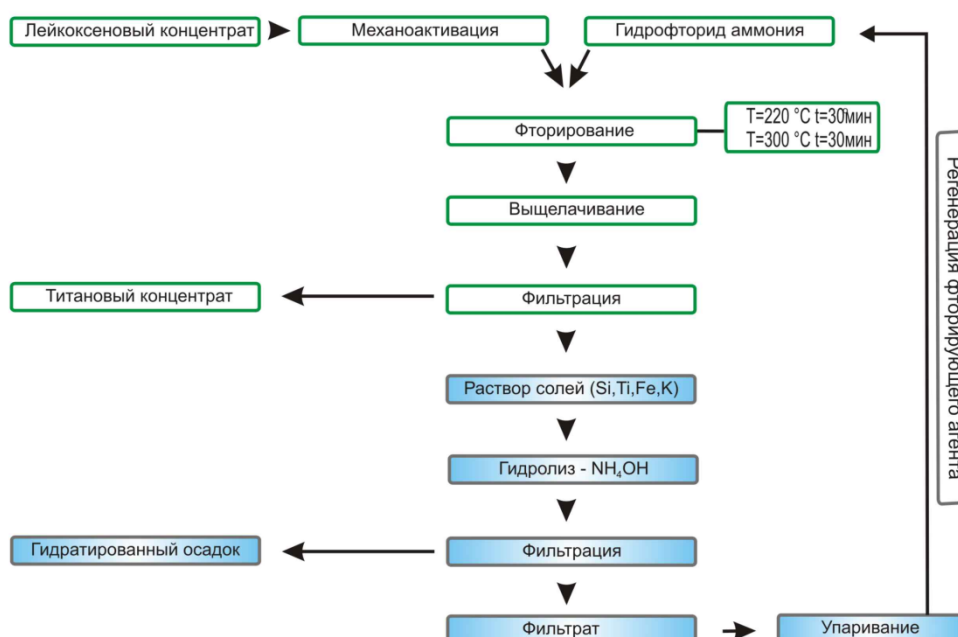


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема фторидной переработки лейкоксенового концентрата

Отработка режимов вскрытия лейкоксенового концентрата проводилась на лабораторной установке (Рисунке 2.2), представляющей собой систему из трубчатой печи с программируемым блоком управления и газоотводной системой, позволяющей собирать летучие продукты реакции (газообразный аммиак, гексафторосиликат) в сосуд с водой. Навеску лейкоксена массой 5 – 10 г смешивали с гидрофторидом аммония без перетирания и помещали в стеклоуглеродную чашку. Далее размещали чашку в центре трубчатой печи и проводили нагрев образца в соответствии с подобранным режимом. После процесса фторирования проводится водное выщелачивание, позволяющее перевести неразложившиеся фторидные комплексы в раствор. Для этого смесь в стеклоуглеродной чашке заливали дистиллированной водой объемом 100 см<sup>3</sup>. Температура воды составляла 70-80 °С для предотвращения её вскипания и лучшего перевода солей в раствор. После выщелачивания остаток лейкоксенового концентрата отделяли от маточного раствора фильтрованием через бумажный фильтр. Продукт фторирования представляет собой титановый концентрат, содержащий до 90 % TiO<sub>2</sub>. В качестве исследуемых параметров при обескремнивании лейкоксена были: температура, вид и степень механоактивации и количество фторирующего реагента.

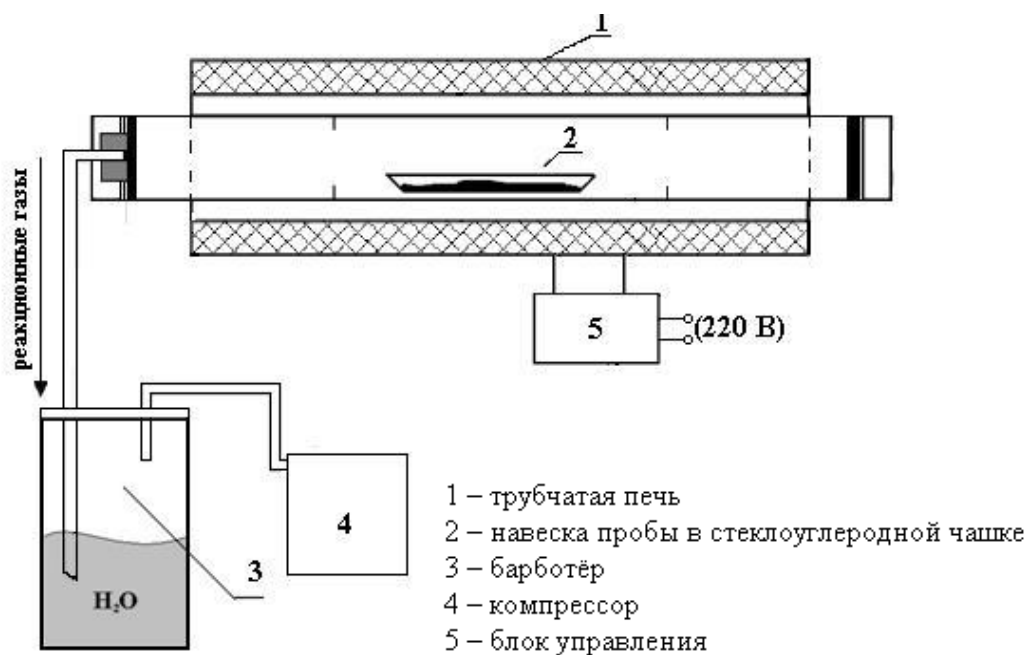


Рисунок 2.2 – Лабораторная установка для фторирования лейкоксенового концентрата

### 2.2.2 Механоактивация концентрата

Для повышения выхода полезного продукта используется механоактивация лейкоксенового концентрата. Исследование разрушения агрегатных зерен лейкоксена и влияния механоактивации на процесс фторирования лейкоксенового концентрата проведено с применением механических измельчителей, отличающихся характером подводимого механического напряжения: дезинтегратора (ДСЛ–115, конструкция Таллиннского технического университета) и центробежного истирателя (ЦИ–03, производство Феодосийского механического завода, Республика Крым). Активация исходного лейкоксенового концентрата проведена тремя способами. В центробежном истирателе материал истирался в течение 30 минут, в дезинтеграторе – измельчался за 1 проход (1-кратная дезинтеграция) и за 2 прохода (2-кратная дезинтеграция).

Дезинтеграторы относятся к аппаратам ударного действия, в результате которого вся запасенная кинетическая энергия переходит в энергию деформации, разрушения и кинетическую энергию продуктов разрушения. Уровень энергии разрушения определяется ее максимальным значением, необходимым для разрушения самых прочных компонентов. Центробежное измельчение представляет собой совокупное действие на вещество сжимающих, растягивающих и сдвиговых (срезающих) усилий. Реализация сдвиговых усилий сводит к минимуму затраты на кинетическую энергию. Рассматривая лейкоксен как агрегат микрокристаллов различных минералов (рутил, кварц, анатаз, брукит,

танталониобаты и др.) предполагается, что ударное разрушение будет вызывать преимущественно дезинтеграцию зерен и разрушение кристаллов минералов, а сдвиговые усилия – помимо разрушения агрегатов и собственно минералов по микродефектам, еще и активное транскристаллитное разрушение кристаллов минералов.

### **2.3 Синтез гидратированного кремнисто-титанового осадка**

Следующей стадией фторирования лейкоксена является водное выщелачивание, позволяющее перевести неразложившиеся фторидные комплексы в раствор. Маточный раствор, отделенный от профторированного лейкоксена, представляет собой многокомпонентную систему, в процессе гидролиза которой получают гидратированные осадки (кремнисто-титановые концентраты). Получение гидратированных осадков из маточного раствора осуществляется путем постепенного добавления водного раствора аммиака ( $\approx 17\%$ -ного) в фильтрат, с контролем значения pH. Добавление аммиака в систему приводит к агрегированию коллоидных частиц и образованию геля, при разбиении которого образуется осадок. Гомогенность системы обеспечивается интенсивным перемешиванием с помощью магнитной мешалки при температуре  $20 \pm 2$  °C. После осаждения, промывки и контрольной фильтрации гидратированный осадок выдерживается в сушильном шкафу в течение часа при 103 °C, а фильтрат упаривается и возвращается в процесс фторирования (Рисунок 2.1).

### **2.4 Получение титаносиликатов гидротермальным методом**

Для синтеза титаносиликатов в качестве прекурсора используется гидратированный осадок, полученный при переработке лейкоксена по фторидному методу. Навеска гидратированного осадка с разным мольным соотношением исходных компонентов (Si-Ti) смешивалась с раствором NaOH, используемым в качестве минерализатора. Далее систему гомогенизировали в течение 10 минут на магнитной мешалке со скоростью 300 об./мин. и помещали в стальной автоклав, оснащенный тефлоновым вкладышем. Для синтеза использовали ячейки объемом 100 и 45 см<sup>3</sup>, степень заполнения составляла 80 %. Автоклав выдерживали при температуре от 210 до 250 °C в сушильном шкафу Binder (ED-53). Давление в системе рассчитывали по графику зависимости давления пара от температуры при заполнении автоклава раствором на 80 % [114]. Охлаждение автоклава проводили на воздухе с применением воды. Далее автоклав охлаждается в чане с водой.

Методом центрифугирования продукты кристаллизации отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Сушку образцов проводили при температуре 103 °С в сушильном шкафу (ШС-80-01-СПУ).

#### *Синтез титаносиликата со структурой натисита и паранатисита*

Для синтеза титаносиликата со структурой натисита и паранатисита использовали гидратированный осадок, полученный при фторировании лейкоксена с 2-х кратной дезинтеграцией, молярное соотношение  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  составляло 1:3. Навеску гидратированного осадка массой 1 г с удельной поверхностью  $S_{уд} \approx 350 \text{ м}^2/\text{г}$  смешивали с раствором NaOH объемом 80 см<sup>3</sup>. При изучении фазообразования в данной системе оценено влияние следующих факторов: мольного содержания NaOH (от 0,375 до 2 моль/дм<sup>3</sup>); температуры синтеза от 210 до 250 °С; времени синтеза (от 6 до 24 ч.).

#### *Синтез титаносиликата со структурой ситинакита*

Для проведения экспериментов использовали гидратированный осадок, полученный при фторировании лейкоксена с центробежным истиранием, молярное соотношение  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$  составляло 1:1.2. Навеску гидратированного осадка массой 0.5 г с удельной поверхностью  $S_{уд} \approx 330 \text{ м}^2/\text{г}$  смешивали с раствором (1.5 и 2 моль/дм<sup>3</sup>) NaOH, объем жидкости составлял 37 см<sup>3</sup>. При изучении фазообразования в данной системе было оценено влияние следующих факторов: мольное содержание NaOH; температура синтеза; время синтеза.

## **2.5 Аналитические работы**

Полученные образцы исследованы с применением комплекса современных аналитических методов на базе ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН, и на лабораторной базе Института химии Коми НЦ УрО РАН.

#### ***Рентгенофазовый анализ***

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-6000 SHIMADZU с излучением  $\text{Cu K}\alpha$  (ток – 30 мА, напряжение – 30 кВ, фильтр Ni,) в интервале углов отражения  $2\theta$  от 2 до 60. Расшифровку дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки проводили с помощью кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ [115] и программы UnitCell.

#### ***Рамановская спектроскопия***

Исследование образцов методом рамановской спектроскопии проводилось на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) с использованием встроенного He-Ne лазера мощностью 0.2 (D2) – 20 мВт (D0) и длиной волны возбуждающего излучения 632.8 нм. В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300 мкм, щели – 100 мкм (Объектив x50 - пятно лазера 1.5 мкм, размер анализируемой области 5 мкм). Время накопления сигнала составляло от 1 до 10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона варьировало от 3 до 10 раз. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре.

### ***Термический анализ***

Изучение тепловых эффектов фторирования лейкоксена было проведено методом сканирующего термического анализа на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Термическое поведение титаносиликатов изучали методом термического анализа на дериватографе DTG 60 Shimadzu, подъем температуры от 25 до 1000 °С, скорость нагрева образцов 10 °С/мин.

### ***Гранулометрический анализ***

Гранулометрические характеристики продуктов измельчения (седиментационные классы крупности) определены методом седиментационного анализа на сканирующем фотоседиментографе «FRITSCH analisette 20». Основу анализа составляют два физических процесса: стационарное осаждение частиц в соответствии с законом Стокса и ослабление светового потока при пропускании его через слой суспензии порошка в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. В процессе анализа частицы разной крупности осаждаются под действием силы тяжести. Сначала осаждаются самые крупные фракции, а затем более мелкие. В соответствии с этим меняется концентрация частиц по высоте кюветы. Во время анализа происходит сканирование кюветы по высоте световым потоком и датчиками измеряется ослабление светового потока во времени. После завершения анализа осуществляется математическая обработка сигналов и расчет гранулометрического состава.

### ***Электронная и атомно-силовая микроскопия***

Морфологию, состав, размерные характеристики исходного лейкоксенового концентрата, продуктов его переработки и образцов титаносиликатов, синтезированных гидротермальным способом, исследовали методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Исследования методом СЭМ проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega 3 LMN и Tescan MIRA 3 LMU, оснащенных

системами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Oxford Instruments X-АСТ. В качестве токопроводящего слоя применялось углеродное напыление.

Морфологические закономерности роста кристаллов изучались с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima. Исследования проводились в режиме прерывистого контакта острия с поверхностью. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы (NanoProbe, Великобритания) с радиусом закругления острия 5 – 10 нм. Характерные размеры особенностей рельефа определены с помощью стандартной программы обработки изображений, точность – первые единицы нанометров в латеральной плоскости, и десятые доли нанометра по нормали к поверхности. Одной из особенностей данного метода является возможность обходиться без металлического напыления и другой специальной подготовки образцов.

#### ***Низкотемпературная физическая сорбция азота***

Адсорбционные свойства и текстуру синтезированных образцов оценивали по низкотемпературной ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) адсорбции-десорбции азота, измеренной объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости NOVA 1200e (Quantachrome). Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела, или удельную поверхность, определяли методом BET. Методом одной точки рассчитывали и адсорбционный объем пор ( $V_{\text{spads}}$ ) и адсорбционный средний диаметр пор ( $D_{\text{spads}}$ ). Дифференциальное распределение объема мезопор по диаметру ( $dV/d\lg D$ ) рассчитывали методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖХ). Относительная ошибка определения объема пор составляла  $\pm 1\%$ , площади поверхности и размера пор  $\pm 10\%$ . Перед анализом образцы дегазировали в вакууме в течение 2 ч при  $110^{\circ}\text{C}$ .

#### ***Исследование адсорбционных свойств титаносиликата***

Для определения возможности очистки жидких радиоактивных отходов синтезированным титаносиликатом со структурой ситинакита были проведены физико-химические исследования в статических условиях на модельных растворах стабильных катионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$  и ряда естественных радионуклидов. Рассмотрено влияние исходной концентрации, температуры, pH растворов и фонового электролита на адсорбционную способность титаносиликата.

#### ***Адсорбция $\text{Sr}^{2+}$ и $\text{Ba}^{2+}$***

Сорбцию  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  проводили в статических условиях с применением полипропиленовой посуды. Навеску ситинакита заливали раствором с точным содержанием определенного катиона (соотношение твердой и жидкой фаз 1:500) и выдерживали в течение 24 ч при периодическом встряхивании. Далее суспензию центрифугировали со скоростью 4500 об./мин и проводили отбор аликвоты. Определение

исходной ( $C_0$ ) и равновесной ( $C_p$ ) концентраций катионов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Vista MPX Rad. Проведена оценка влияния исходной концентрации, температуры (от 20 до 100 °С), водородного потенциала (в области  $2 \leq \text{pH} \leq 8$  с контролем рН-метром «Эксперт-001») и фонового электролита на адсорбционную способность титаносиликата.

#### *Сорбция $\text{NH}_4^+$ .*

Определение сорбционной емкости по катиону аммония  $\text{NH}_4^+$  проводили с использованием калориметрического метода (с применением реактива Несслера) при помощи спектрофотометра ПЭ-5400УФ и длине волны 400 – 425 нм. Концентрация хлорида аммония составляла 100 мг/дм<sup>3</sup>, масса образца 0.02 г, рН раствора  $5.55 \pm 0.5$ , время эксперимента 1 час, с шагом 10 минут.

#### *Применяемые модели для описания сорбции*

Анализ изотерм сорбции на ситинаките проводился с использованием моделей Ленгмюра [116] и Фрейндлиха [117].

Модель Ленгмюра применяется для описания адсорбции на однородной поверхности с незначительным взаимодействием между адсорбируемыми молекулами и предполагает равномерную энергию адсорбции на поверхности, а максимальная адсорбция зависит от уровня насыщения монослоя. Для расчёта параметров изотермы Ленгмюра был использован следующий метод линеаризации:

$$\frac{C_p}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_p, \quad (2.1)$$

где  $C_p$  – равновесная концентрация адсорбата в растворе, (мг/дм<sup>3</sup>);

$q_e$  – количество адсорбата на единицу массы адсорбента, (мг/г);

$q_m$  – количество адсорбата в форме монослоя (максимальная емкость), (мг/г);

$K_L$  – постоянная Ленгмюра, зависящая от энергии адсорбции и температуры, (дм<sup>3</sup>/мг).

Модель Фрейндлиха применяется для описания процессов сорбции веществ на мономолекулярном, гетерогенном слое сорбента с неопределённым количеством активных центров связывания. Особенностью модели является невозможность провести расчет максимальной сорбционной емкости. Для ее описания используется следующее уравнение:

$$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (2.2)$$



где  $K_F$  – коэффициент Фрейндлиха, отражающий количество и прочность образующихся связей;  $n$  – коэффициент, отражающий интенсивность течения сорбционных процессов.

#### *Термодинамика процесса сорбции стабильных катионов*

В процессах сорбции необходимо принимать во внимание термодинамические параметры, определяющие возможность самопроизвольного протекания процессов. Для выявления механизма сорбции были дополнительно проведены термодинамические исследования зависимости сорбции от температуры. Расчет термодинамических параметров  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  проводили в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (2.3)$$

где  $\Delta G^\circ$  – стандартное изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль;

$\Delta H^\circ$  – стандартное изменение энтальпии, кДж/моль;

$\Delta S^\circ$  – стандартное изменение энтропии, Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К.

Энергию Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакции сорбции рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (2.4)$$

где  $K_d$  – коэффициент распределения, см<sup>3</sup>/г;

$T$  – температура, К;

$R$  – газовая постоянная, 8.3145 Дж/моль·К.

Энтальпию адсорбции ( $\Delta H$ ) определяли из экспериментальной зависимости в соответствии с уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.5)$$

Предполагая, что в узком исследованном интервале температур (от 20 до 100 °С) значение  $\Delta H$  не зависит от  $T$ , уравнение (2.5) представляется в интегральном виде. А тепловой эффект сорбции определяется графически по уравнению прямой линии в координатах « $\ln K_d - 1/T$ ».

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + const, \quad (2.6)$$

### *Адсорбция радионуклидов*

Экспериментальные исследования по сорбции радионуклидов проводились в лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии Института биологии Коми НЦ УрО РАН под руководством И.И. Шуктовой. Для изучения сорбции радионуклидов навески ситианита массой 1 г помещались в стеклянные стаканы, в статическом режиме при комнатной температуре проводили контакт с 20 см<sup>3</sup> модельного раствора. Модельные растворы готовили путём смешения стандартных эталонных растворов U<sup>238</sup>, Th<sup>232</sup>, Ra<sup>226</sup> и дистиллированной воды. Используемые концентрации радионуклидов в модельных растворах являются высокими по отношению к их содержанию в природных водах (концентрации урана составляют от  $n \times 10^{-8}$  до  $n \times 10^{-5}$  г/дм<sup>3</sup>, содержание тория обычно не превышает  $n \times 10^{-8}$  г/дм<sup>3</sup>, содержание радия – от  $n \times 10^{-14}$  до  $n \times 10^{-11}$  г/дм<sup>3</sup>) [118]. Водородный показатель этой жидкой смеси варьировался в интервале рН 6.8 – 7.0 и в ходе процесса поглощения заметно не изменялся. В основу выбора кислотно-щелочных условий для насыщения сорбента заложен принцип моделирования процесса поглощения, протекающего в природе, в отношении кислотности среды и многообразия различно сорбирующихся форм сорбата. По данным работы [119] в этих условиях возможно длительное существование моно- и полиядерных гидролизированных форм UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>, ThOH<sub>3</sub><sup>5+</sup>, Th<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>5+</sup>, Th<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>8+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>; радий находится в растворах в форме иона Ra<sup>2+</sup>. По истечении необходимого времени контакта (24 часа) фазы разделяли фильтрованием через бумажные фильтры с размером пор 3.5 мкм. Жидкую фазу сорбционной системы анализировали на содержание радионуклидов. Содержание урана определяли люминесцентным методом (чувствительность 2.0×10<sup>-8</sup> г/г, ошибка измерений составляет 20 %) по свечению перлов с NaF [120]. Торий определяли фотоколориметрически с арсеназо-III с отделением примесей на катионите КУ-2 (чувствительность метода 1.0×10<sup>-8</sup> г/г, ошибка измерений – 20 %) [121]. Радий определяли эманационным методом (чувствительность – 2.0×10<sup>-12</sup> г/г, ошибка измерений – 15 %) [122]. Прочность поглощения оценивали по содержанию радионуклидов в вытяжках, полученных последовательной обработкой обогащенного радионуклидами сорбента дистиллированной водой, растворами ацетата аммония CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, соляной кислоты HCl с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Во всех случаях объём экстрагента составлял 20 см<sup>3</sup>, время каждого этапа экстракции – 24 ч.

### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО СЫРЬЯ ТИМАНСКОЙ ПРОВИНЦИИ

#### 3.1 Особенности вещественного состава лейкоксенового концентрата

В качестве исходного материала для исследований был использован флотационный лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, предоставленный ЗАО «СИТТЕК», пос. Ярега, Республика Коми. Остатки нефти, содержащейся в концентрате, экстрагировались хлороформом в аппарате Сокслета, после чего производился обжиг концентрата при температуре 700 °С в течение 3 часов.

Основными компонентами концентрата являются  $TiO_2$ , на долю которого приходится 47.02 %, и  $SiO_2$  – 42.65 % (Таблица 3.1). Кроме соединений титана и кремния, концентрат содержит еще 8 элементов, основными из которых являются алюминий и железо. По данным рентгенофазового анализа, минеральный состав концентрата включает в себя в рутил, анатаз, кварц (Рисунок 3.1), что подтверждает данные работы [15].

Таблица 3.1 – Химический состав обожженного лейкоксенового концентрата по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Оксиды	$TiO_2$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$ZrO_2$	CaO	$K_2O$	$Y_2O_3$	$Nb_2O_5$	SrO
Содержание, %	47.02	42.65	6.18	2.99	0.41	0.13	0.53	0.02	0.05	0.02

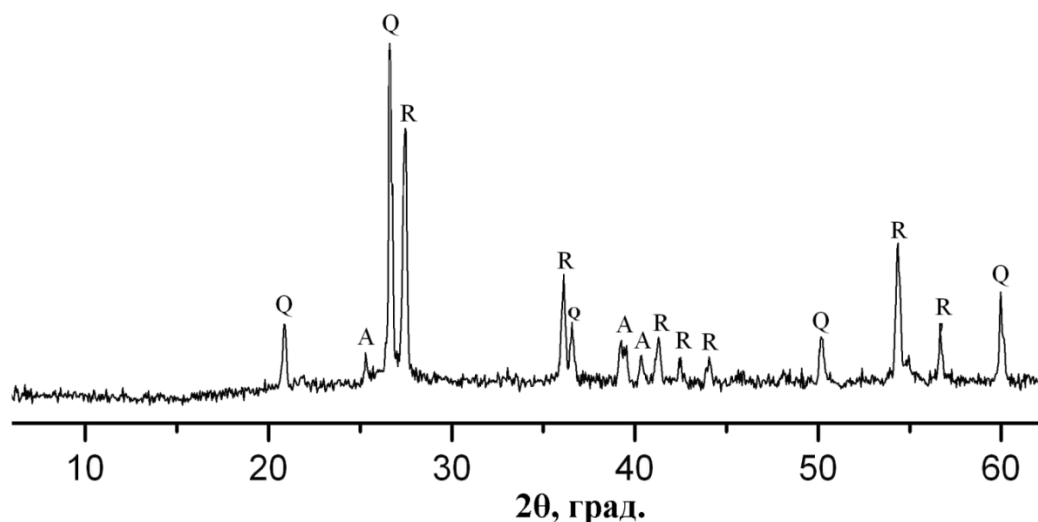


Рисунок 3.1 – Рентгеновская дифрактограмма лейкоксенового концентрата (R – рутил, А – анатаз, Q – кварц).

По данным оптико-минералогического анализа флотационный концентрат содержит главным образом лейкоксен (69.5 %) и кварц (24 %). Второстепенные минералы представлены анатазом (4 %) и магнетитом (1.5 %). Содержания ильменита и рутила не превышает 1 %. Единичными знаками представлены слюда, циркон, брукит.

С применением бинокулярного стереоскопического микроскопа были выделены мономинеральные фракции лейкоксена, являющегося главным носителем титана в концентрате. В процессе деления выделено три формы лейкоксена: обломочные зерна – 58 %; лепешковидные зерна – 25 %; зерна, сохранившие форму ильменита– 17 % (Рисунок 3.2 - 3.4).

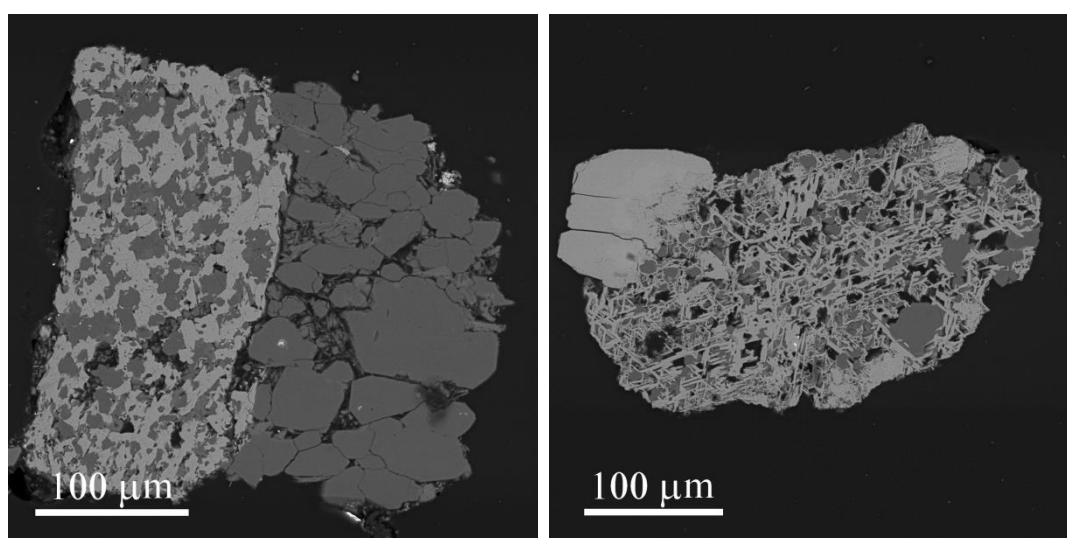


Рисунок 3.2 – Морфоструктурные особенности выделенных обломочных зерен лейкоксена. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных электронов

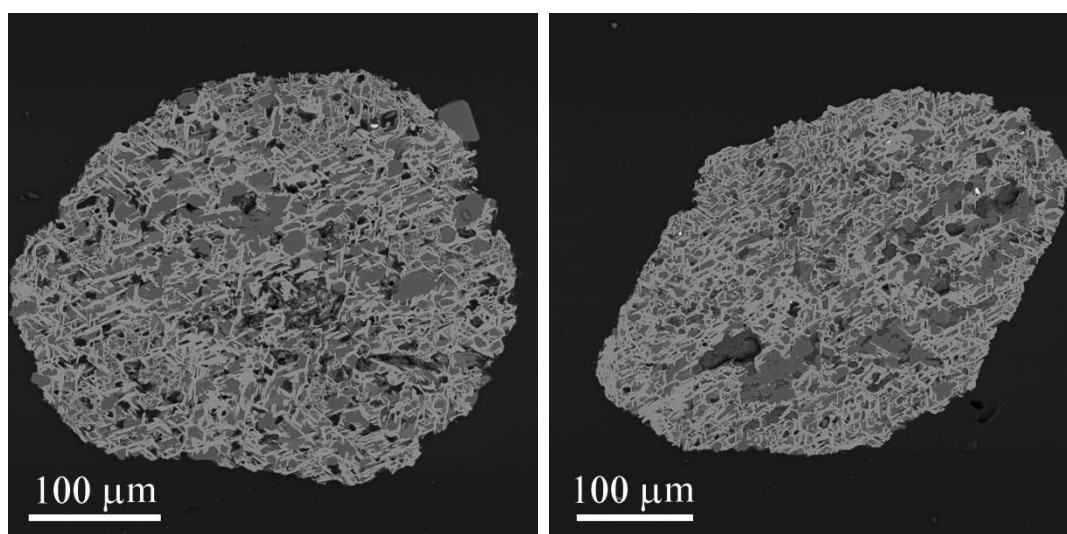


Рисунок 3.3 – Морфоструктурные особенности выделенных ильменитоподобных зерен лейкоксена. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных электронов

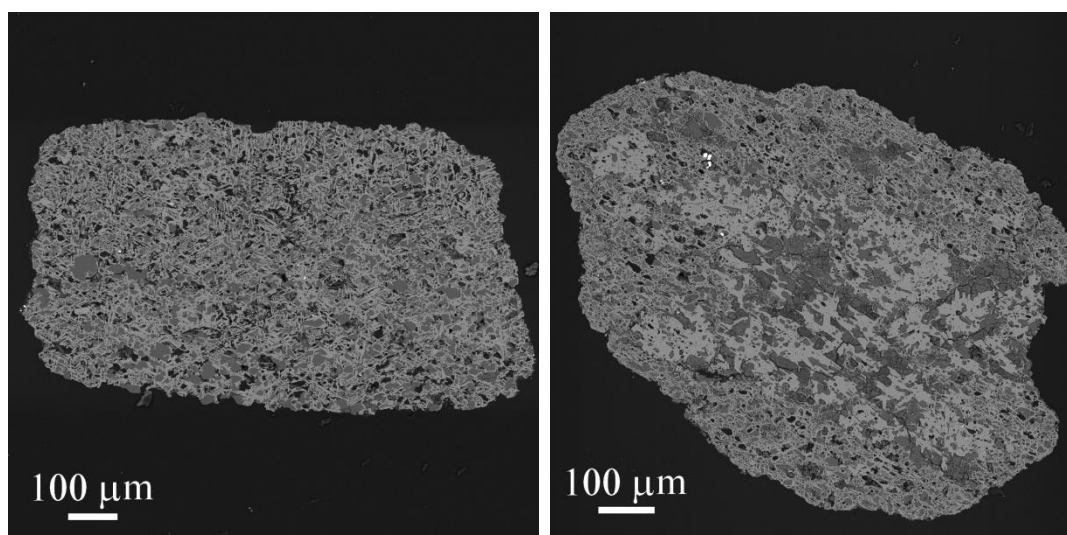


Рисунок 3.4 – Морфоструктурные особенности выделенных лепешковидный зерен лейкоксена. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных электронов

Лейкоксен представляет собой полиминеральный агрегат, состоящий в основном из микрочастиц оксидов титана (полиморфных модификаций рутила и анатаза) и зерен кварца. Кристаллы рутила образуют сагенитовую решетку из двойников рутила, встречаются также участки развития кристаллов, представляющих собой однородную массу. Анатаз чаще встречается на границе, а также в порах зерен лейкоксена в виде неправильных аутигенных кристаллов. Формирование кристаллов происходило в процессе растворения и выноса исходного вещества. Применение рамановской спектроскопии позволило определить зональность кристалла: центральная часть состоит из фазы анатаза, а при движении к периферии происходит рутилизация (Рисунок 3.5) [123]. Возможно, что этот процесс является наложенным и соответствует прокаливанию флотоконцентрата при температуре в 700 °С.

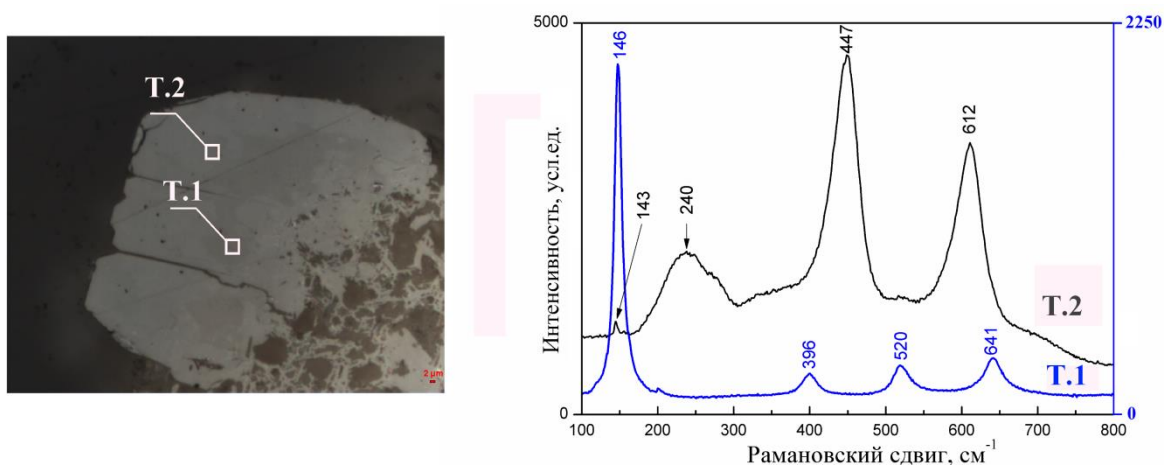


Рисунок 3.5 – Оптическая фотография кристалла анатаза и спектры комбинационного рассеяния (Т.1 – спектр анатаза в точке 1; Т.2 – спектр рутила в точке 2)

Кварц в зернах лейкоксена присутствует в виде включений в титановой (рутиловой) матрице, а также находится в виде сростков с зернами лейкоксена. Для кварца характерны четкие кристаллографические формы. Построение карт распределения элементов (Рисунок 3.6) позволило установить, что кремний в зернах лейкоксена присутствует также в составе алюмосиликатной фазы. Распределение кремния (менее яркие области) совпадает с распределением алюминия и калия, так как перечисленные элементы составляют данную фазу. Алюмосиликат встречается в тесном сростании с зернами кварца и оксидов титана. Методом рентгеноспектрального микроанализа, для разных форм лейкоксеновых зерен, установлен химический состав алюмосиликатной фазы (Таблица 3.2). Основными компонентами является: Si, Al, Mg, K, Fe и Ti. Относительно высокие содержания по Ti можно объяснить основной матрицей лейкоксена, захват которой происходит при микроанализе. Авторы [124] предполагают, что по набору элементов и их соотношению, алюмосиликат представляют собой измененную в процессе окислительного обжига изоморфную смесь минералов групп хлоритов (предположительно пеннина и рипидолита) и слюд (предположительно мусковита и биотита).

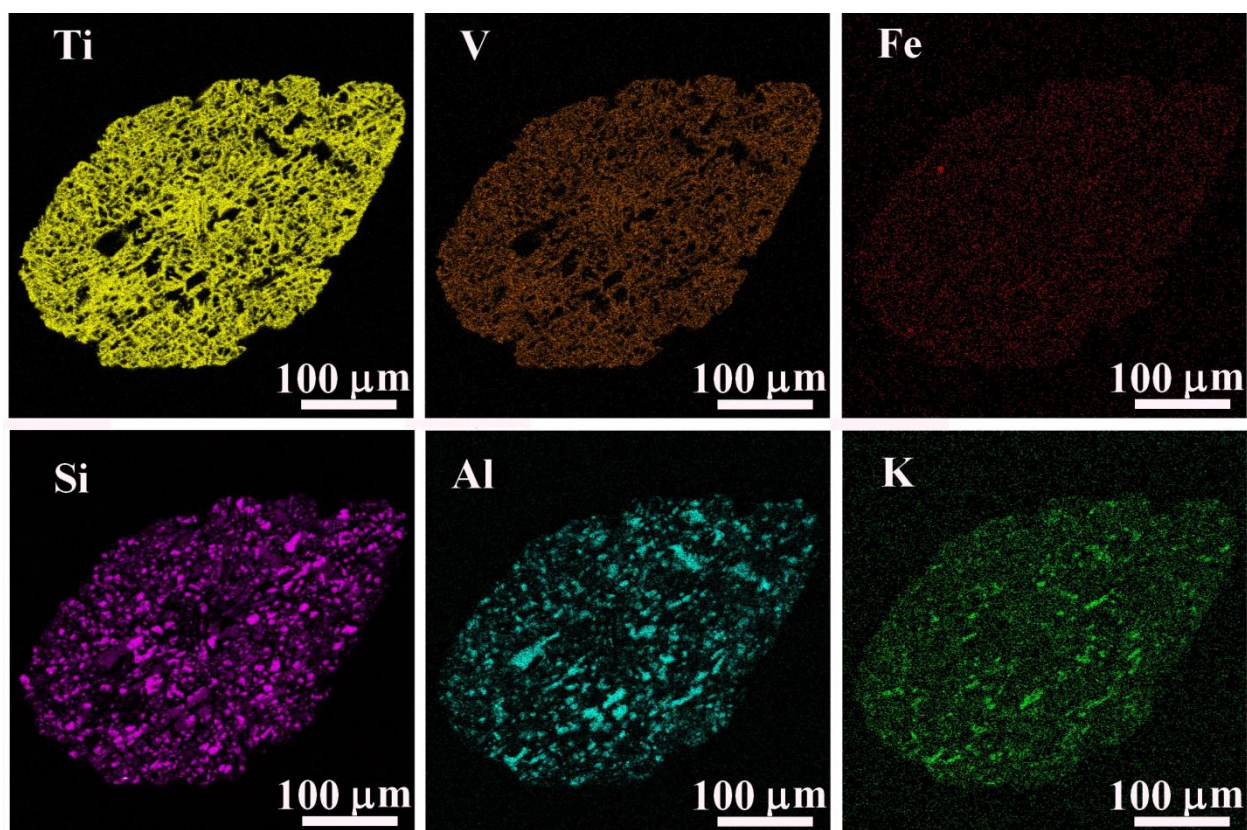


Рисунок 3.6 – Распределение концентраций элементов в зерне лейкоксена в режиме характеристического рентгеновского излучения

Таблица 3.2 – Химический состав алюмосиликатной фазы в пересчете на высшие оксиды по данным рентгеноспектрального микроанализа

Форма зерна	Массовая доля, %							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Сумма
Обломочное	40.91	52.32	3.19	1.56	0.28	-	1.74	100
Обломочное	40.20	52.49	3.51	1.61	0.12	0.24	1.83	100
Обломочное	31.06	55.49	5.25	2.15	0.26	1.01	4.80	100
Ильменитоподобное	40.63	53.81	3.42	1.38	0.16	0.61	-	100
Ильменитоподобное	33.20	49.23	4.69	1.65	0.34	1.27	9.61	100
Ильменитоподобное	36.96	55.78	2.60	0.84	0.13	-	3.69	100
Лепешковидное	37.33	49.39	8.92	1.57	0.24	0.71	1.84	100
Лепешковидное	41.79	52.86	2.11	1.41	0.21	-	1.62	100
Лепешковидное	41.03	52.21	3.59	1.14	0.25	0.48	1.30	100
Лепешковидное	39.64	50.45	3.38	1.19	0.31	0.47	4.57	100

Распределение ванадия полностью совпадает с распределением титана, что свидетельствует об изоморфном вхождении ванадия в фазу оксида титана. Интенсивность распределения железа на картах невелика. Для выделенных форм зерен проведена площадная оценка степени неоднородности (Рисунок 3.7) [125]. Установлено, что для зерен лейкоксона отношение  $Ti/(Ti+Fe)$  составляет 0.98–0.99, что соответствует рутиловому типу (Таблица 3.3).

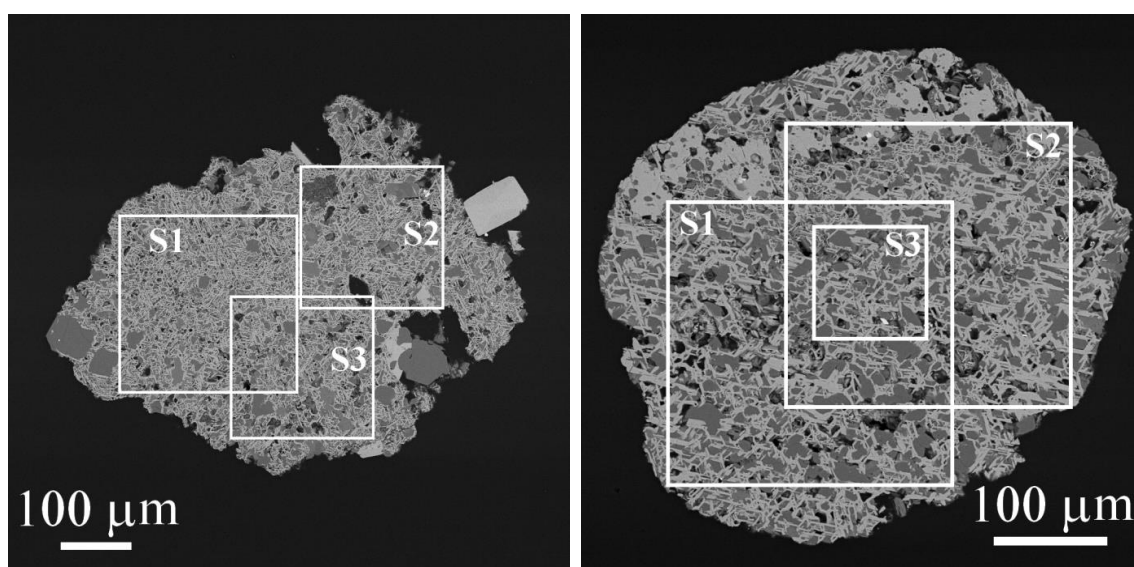


Рисунок 3.7 – Морфоструктурные особенности обломочного (а) и ильменитоподобного (б) зерен лейкоксона, демонстрирующие принцип оценки неоднородности. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных электронов

Таблица 3.3 – Площадная оценка химического состава зерен лейкоксона по данным рентгеноспектрального микроанализа

Форма зерна	Вид анализа*	Массовая доля, %								
		Ti	Fe	V	Si	Al	K	O	Сумма	Ti/(Ti+Fe)
Обломочное	S1 (250 μm)	38.26	0.30	-	12.58	2.07	0.63	41.95	95.79	0.99
	S2 (150 μm)	34.72	0.49	0.28	11.71	3.5	0.99	40.39	92.08	0.98
	S3 (150 μm)	39.93	0.33	0.29	15.31	1.3	0.34	45.66	103.16	0.99
Ильменитоподобное	S1 (250 μm)	34.76	0.28	0.26	16.79	0.67	0.19	43.26	96.21	0.99
	S2 (250 μm)	35.98	0.32	0.36	15.67	0.70	0.20	42.92	96.15	0.99
	S3 (100 μm)	34.77	0.25	0.33	16.86	0.44	0.12	43.18	95.95	0.99
Лепешковидное	S1 (250 μm)	37.18	0.27	0.32	12.26	1.32	0.26	40.36	91.97	0.99
	S2 (250 μm)	36.97	0.27	0.30	12.62	1.06	0.2	40.37	91.79	0.99
	S3 (250 μm)	37.13	0.30	0.25	12.53	1.30	0.26	40.57	92.34	0.99
	S4 (100 μm)	40.28	0.22	0.31	9.85	0.60	0.11	38.98	90.35	0.99

\* S – площадь анализа при растровой съемке методом рентгеноспектрального микроанализа.

На поверхности и объеме зерен лейкоксона наблюдаются различные включения минералов (Рисунок 3.8). Циркон представлен отдельными зернами размером до 5 мкм и содержит примесь гафния до 1.5 %. При микрозондовом исследовании в зернах обнаружен фосфат Y, Dy, Cd – ксенотим и фосфат Ce, La, Nd – монацит. Ксенотим представлен отдельными аутигенными зернами изометричной и неправильной угловатой формы размером до 5 мкм. Об аутигенной природе ксенотима свидетельствует нарастание кристаллов на зерна циркона [126]. Монацит представлен табличатыми кристаллами и их обломками, размером до 10 мкм. Обнаруженные минералы в порах зерен лейкоксона и на их поверхности, образуют с ним тесные прорастания, что затрудняет получение чистых концентратов TiO<sub>2</sub> при механических способах обогащения концентрата. При этом комплексная переработка руд должна предусматривать их попутное извлечение. Поэтому наиболее рациональным путем является создание новой технологии переработки кварц-лейкоксового концентрата по фторидному процессу.



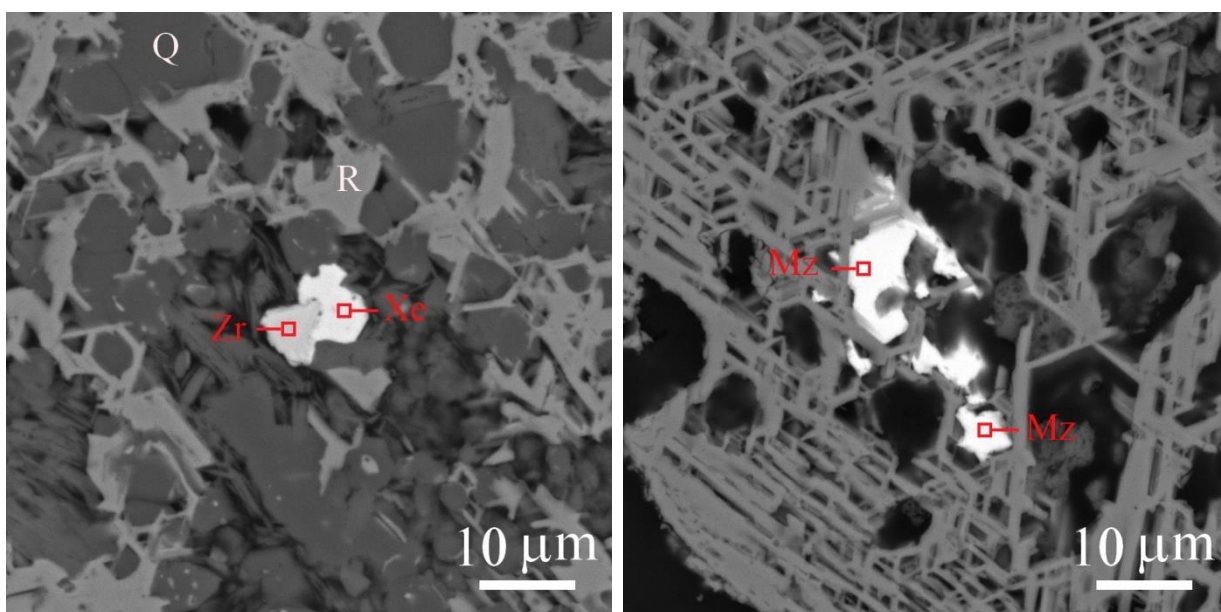


Рисунок 3.8 – СЭМ - изображения включений минералов в зернах лейкоксена (R – рутил, Q – кварц, Mz – монацит, Zr – циркон; Xe – ксенотим)

### 3.2. Взаимодействие гидрофторида аммония с компонентами лейкоксенового сырья

Развитие технологий фторирования идет по пути улучшения процессов с участием фторидных соединений. Наиболее перспективным фторирующим реагентом является кристаллическая соль гидрофторида аммония  $\text{NH}_4(\text{HF})_2$ . Неорганическая соль обладает небольшой гигроскопичностью, при комнатной температуре инертна и не представляет существенной экологической опасности. При нагревании свыше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  становится мощным фторирующим реагентом. Возможность полной регенерации гидрофторида аммония и отсутствие твердых, жидких и газообразных отходов при его использовании является большим преимуществом его применения [127].

В качестве фторирующего реагента нами применялся гидрофторид аммония (ГДФА) производства ООО «Витохим». По аналитическому паспорту (ГОСТ 9546-75) массовая доля основного вещества составляет 99.74 %. На дифрактограмме рефлексов сторонних фаз не обнаружено (Рисунок 3.9).

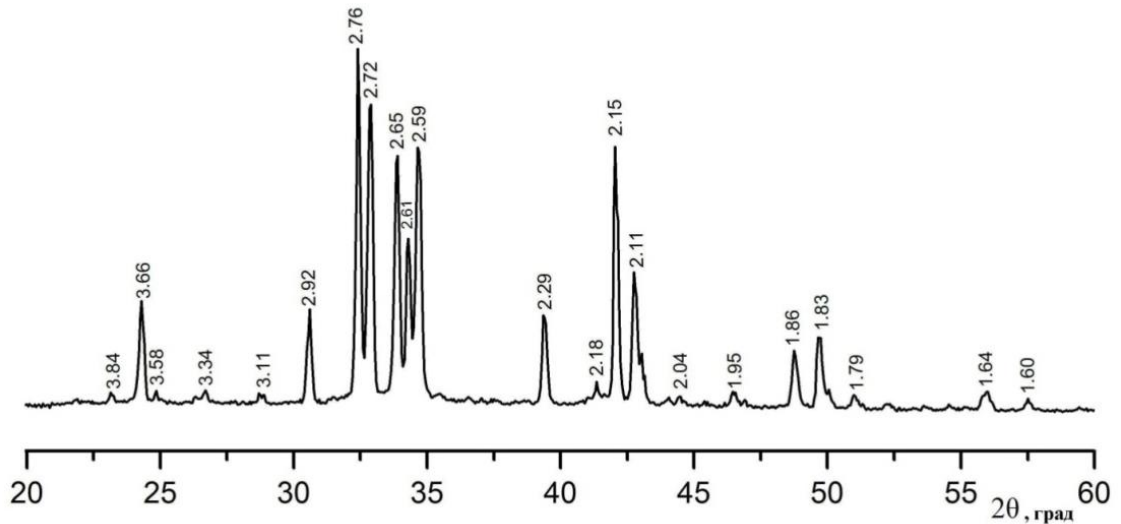
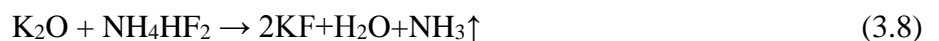
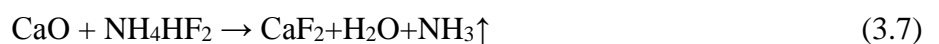
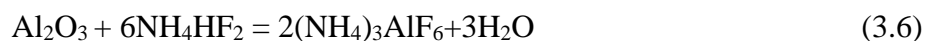
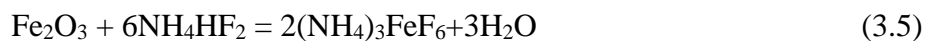


Рисунок 3.9 – Рентгеновская дифрактограмма гидрофторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ )

Лейкоксен, как полиминеральный агрегат, по химическому составу представляет собой сложную систему оксидов металлов и неметаллов с переменным соотношением основных компонентов. Для выяснения качественных закономерностей химического процесса фторирования в первом приближении лейкоксен можно рассматривать как механическую смесь оксидов фторируемого сырья. Взаимодействие оксидных форм кварца и титана с гидрофторидом аммония протекает по сложному механизму и может быть описано реакциями (3.1–3.4):



Одновременно с этими могут протекать и другие реакции (3.5–3.8):



Для выяснения механизма взаимодействия основных компонентов лейкоксена с гидрофторидом аммония и выбора температурного режима фторирования исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) следующие системы:  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ;  $\text{SiO}_2$  (кварц) –  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ;  $\text{TiO}_2$  (рутил) –  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; лейкоксен –  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Посредством ДСК смесей чистых образцов оксидов  $\text{TiO}_2$  (х.ч.) и  $\text{SiO}_2$  (х.ч.) с гидрофторидом аммония установлено, что взаимодействие составляющих агрегат лейкоксена минералов с ГДФА протекает ступенчато. Плавление чистого гидрофторида аммония (Рисунок 3.10) начинается при температуре 124 °С, что не противоречит литературным данным [128]. Далее, при повышении температуры происходит возгонка с образованием газообразных продуктов.

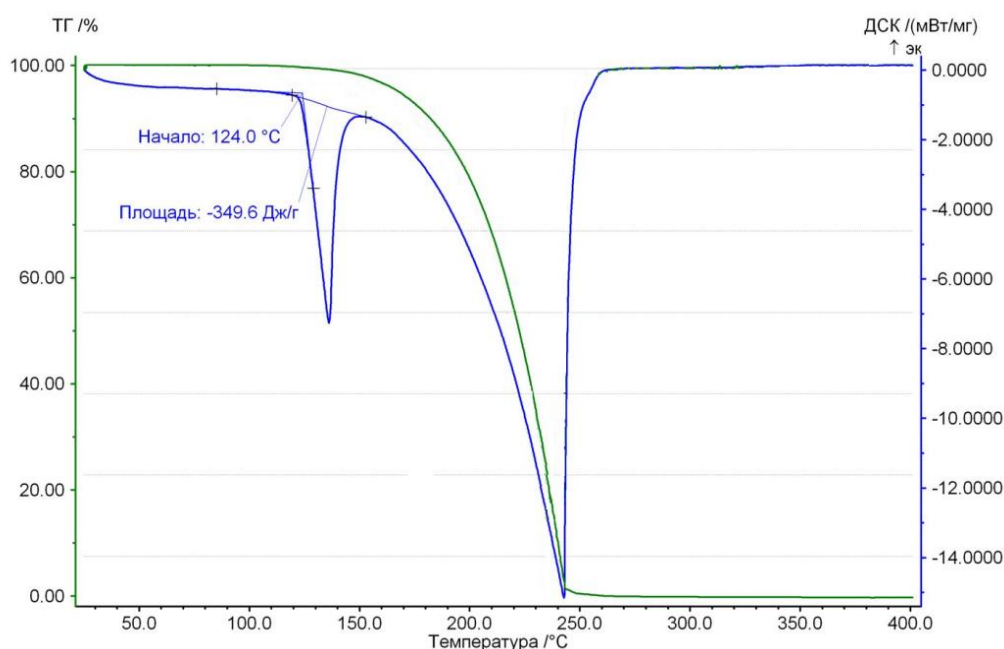


Рисунок 3.10 – Кривые ДСК и ТГ чистого гидрофторида аммония

По результатам ДСК анализа (Рисунок 3.11) взаимодействие ГДФА с оксидом кремния сопровождается появлением эндоэффектов с началом в точках 103.5, 141.1, 223.6 °С. Условно выделяются две стадии: вначале происходит процесс взаимодействия оксида кремния с ГДФА с образованием фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (гексафторосиликата аммония – ГФСА) в интервале температур от 100 до 220 °С, при этом удаляются молекулы аммиака и воды (суммарная потеря массы 15 %). Второй стадией является возгонка ГФСА при 223.6 °С с полной сублимацией при температуре выше 275 °С (с потерей массы 68.78 %). Неполнота протекания реакции и остаток в 21 % могут быть связаны с нехваткой фторирующего агента

и присутствием примесей в кварце (по данным рентгенофлуоресцентного анализа их содержание составляет 5 %).

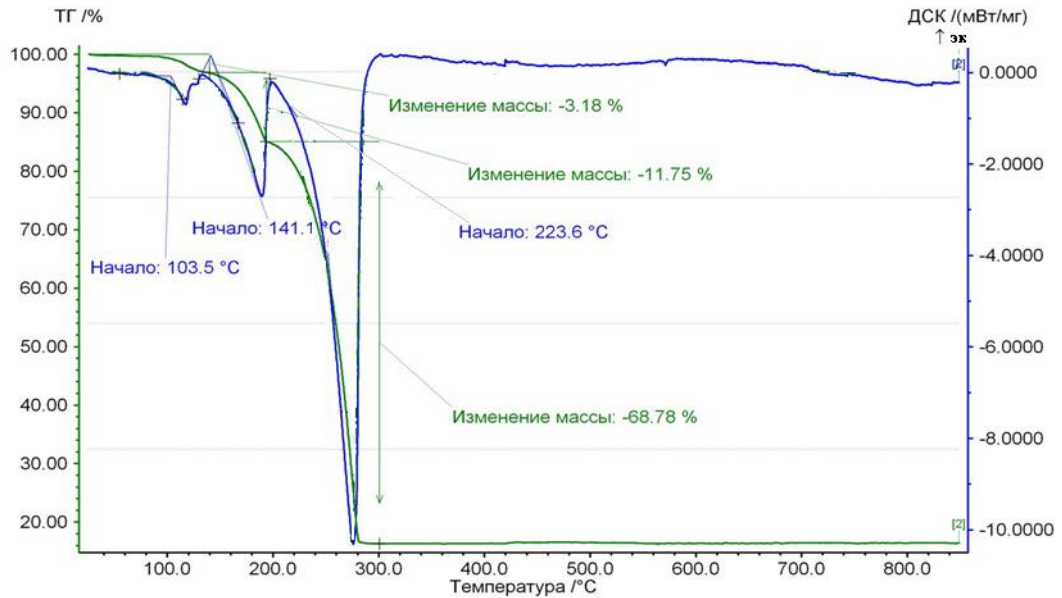


Рисунок 3.11 – Кривые ДСК и ТГ смеси оксида кремния с гидрофторидом аммония

При взаимодействии диоксида титана с ГДФА (Рисунок 3.12) образование фторидного комплекса титана начинается с 262 °С и продолжается до 307 °С. Далее гексафторотитанат аммония сублимируется в виде  $TiF_4$ . На кривых также наблюдается пик плавления ГДФА при 120 °С и его возгонка (потеря массы на данном участке составляет около 39 %).

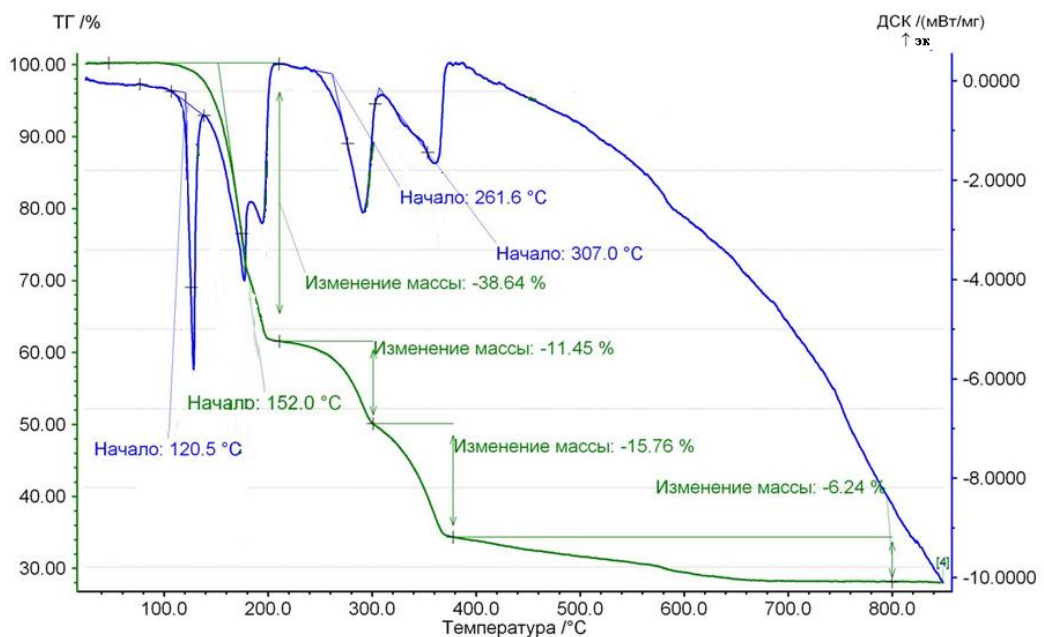


Рисунок 3.12 – Кривые ДСК и ТГ смеси диоксида титана и гидрофторида аммония

На термограмме смеси лейкоксена с гидрофторидом аммония (Рисунок 3.13) зарегистрированы пики, отвечающие трем стадиям процесса взаимодействия компонентов: началу плавления фторида аммония, с максимумом при 120 °С; формированию фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в области температур от 140 до 220 °С; началу сублимации кремнистых соединений при температуре 225 °С с максимумом на 272 °С.

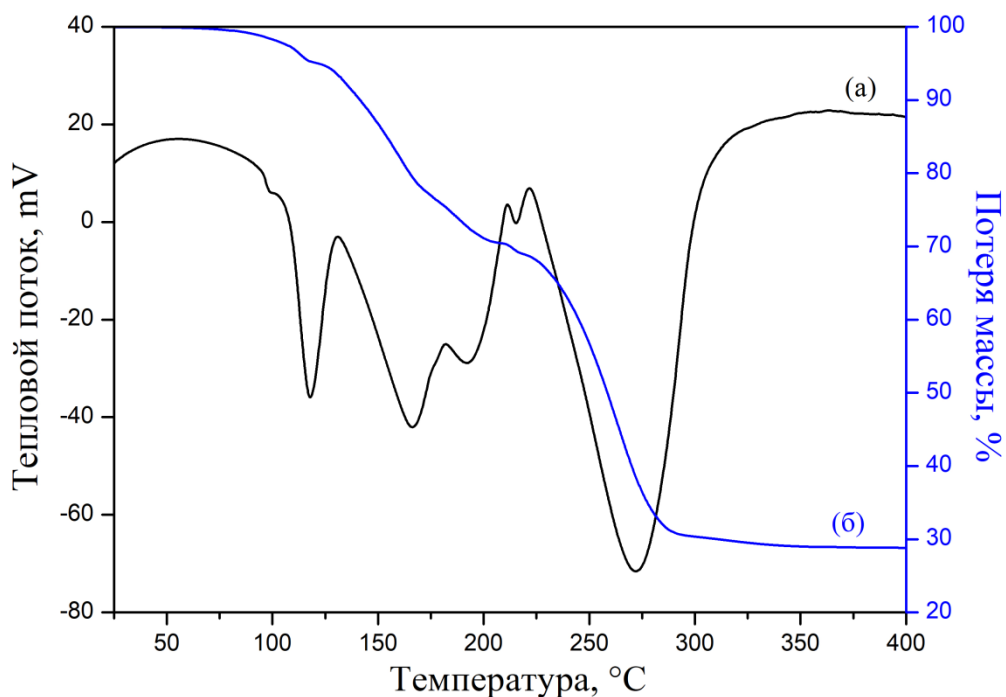
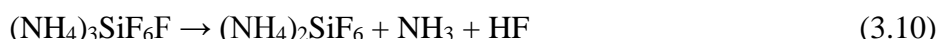
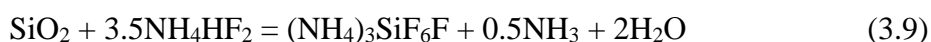


Рисунок 3.13 – Кривые ДТА (а) и ТГ (б) образца лейкоксенового концентрата с гидрофторидом аммония

В температурном интервале от 140 до 220 °С также зафиксированы два эндотермических пика, которые могут быть связаны с образованием промежуточной гептофазы  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ , описанной в работе [129]. Процесс формирования этой фазы протекает в две стадии и описывается уравнениями 3.9 и 3.10:

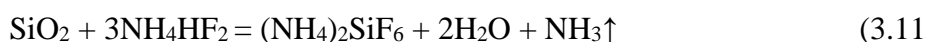


Исходя из результатов ДСК, обескремнивание лейкоксенового концентрата осуществляется на воздухе при 220 и 300 °С. Скорость подъема температуры до 220 °С составляла 10°С/мин, далее скорость нагрева до 300 °С составляла 2 °С/мин с

изотермической выдержкой на каждом участке в течение 30 мин. По окончании фторирования проводили водное выщелачивание для перевода неразложившихся фторидных комплексов в раствор. После фильтрации остаток сушили при температуре 103 °С.

### 3.2 Влияние количества фторирующего агента на степень обескремнивания

Для изучения влияния избытка и недостатка фторирующего компонента  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  на степень вскрытия лейкоксенового концентрата исследованы смеси лейкоксена к гидрофториду аммония: 1:1; 1:1.5; 1:2. Расчет массы фторирующего агента проводили, исходя из содержания оксида кремния в лейкоксеновом концентрате (43 %) и протекания процесса фторирования по реакции 3.11:



Количественная оценка степени раскрытия лейкоксенового концентрата проводилась по массе образца, как до начала процесса фторирования, так и после его завершения. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлен химический состав полученных продуктов в пересчете на высшие оксиды (Таблица 3.4). Полученные результаты являются средним значением из двух повторов. Было установлено, что избыток ГДФА, как и его недостаток, негативно сказывается на степени вскрытия лейкоксенового концентрата. Более полное вскрытие происходит при соотношении 1:1.5, при котором наблюдается максимальное процентное содержание  $\text{TiO}_2$  и минимальное  $\text{SiO}_2$ . Последующие работы по фторированию лейкоксена проводились при соотношении ЛК: ГДФА = 1:1.5

Таблица 3.4 – Изменение химического состава лейкоксенового концентрата в зависимости от концентрации фторирующего агента в смеси

Отношение ЛК / ГДФА	Содержание оксидов, масс. %										Масса остатка, %
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	
1:0	47.02	42.65	6.18	2.99	0.41	0.13	0.53	0.02	0.05	0.02	100
1 : 1	79.15	10.18	6.58	1.88	1.39	0.30	0.26	0.06	0.18	0.02	60
1 : 1.5	82.99	6.75	6.74	1.25	1.57	0.34	0.14	0.06	0.16	0.02	55
1 : 2	80.85	7.67	7.35	1.06	2.15	0.52	0.15	0.09	0.16	0.03	35

На дифрактограммах лейкоксена, полученного при разном количественном соотношении ЛК:ГДФА, основными фазами являются рутил и анатаз, а также кварц, оставшийся в виде микроскопических, нескрытых включений, посторонних фаз не обнаружено (Рисунок 3.14). Зерна исходного лейкоксена представлены на рисунке 3.15, а на рисунке 3.16 показаны агломераты концентрата после фторирования при соотношении ЛК:ГДФА = 1:1.5. Видно, что при фторировании происходит разрушение исходных агрегатов лейкоксена, а также формирование вторичных агломератов, сформировавшихся в процессе слипания частиц при сушке.

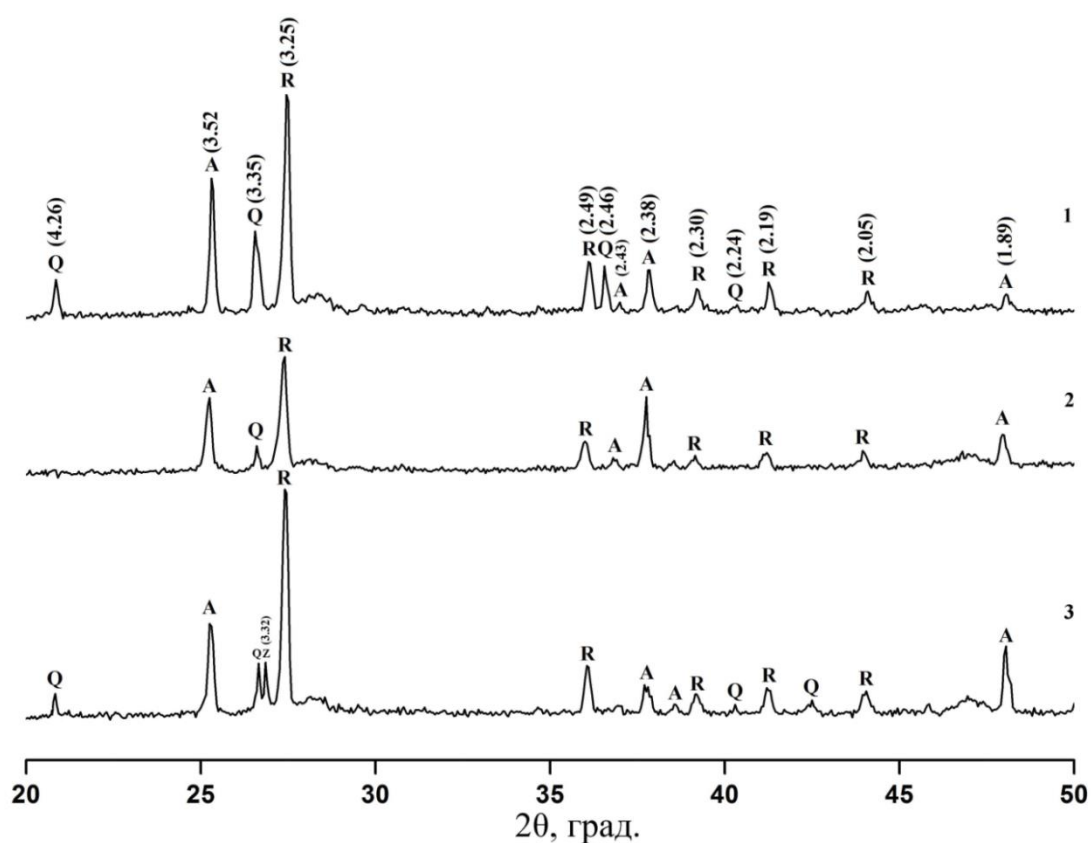


Рисунок 3.14 – Рентгеновские дифрактограммы профторированного лейкоксенового концентрата: 1 – в соотношении 1:1; 2 – при соотношении 1:1.5; 3 – при соотношении 1:2. (R – рутил, A – анатаз, Q – кварц)

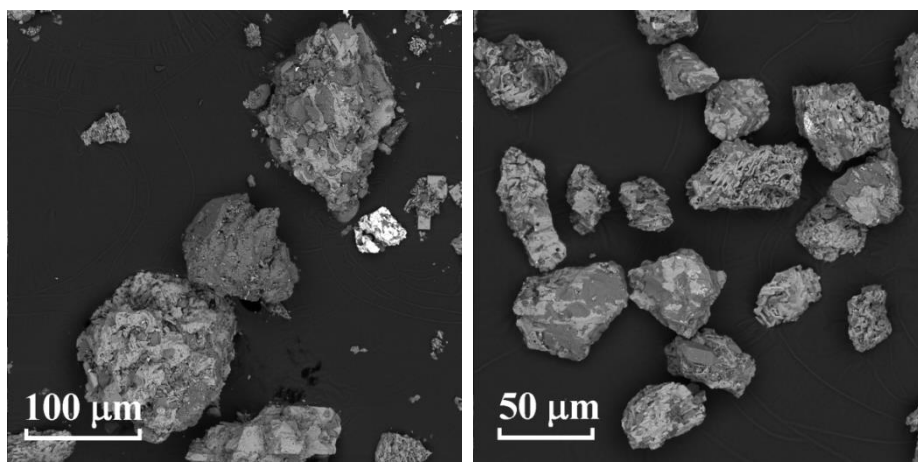


Рисунок 3.15 – Морфология зерен исходного флотационного лейкоксенового концентрата. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных электронов

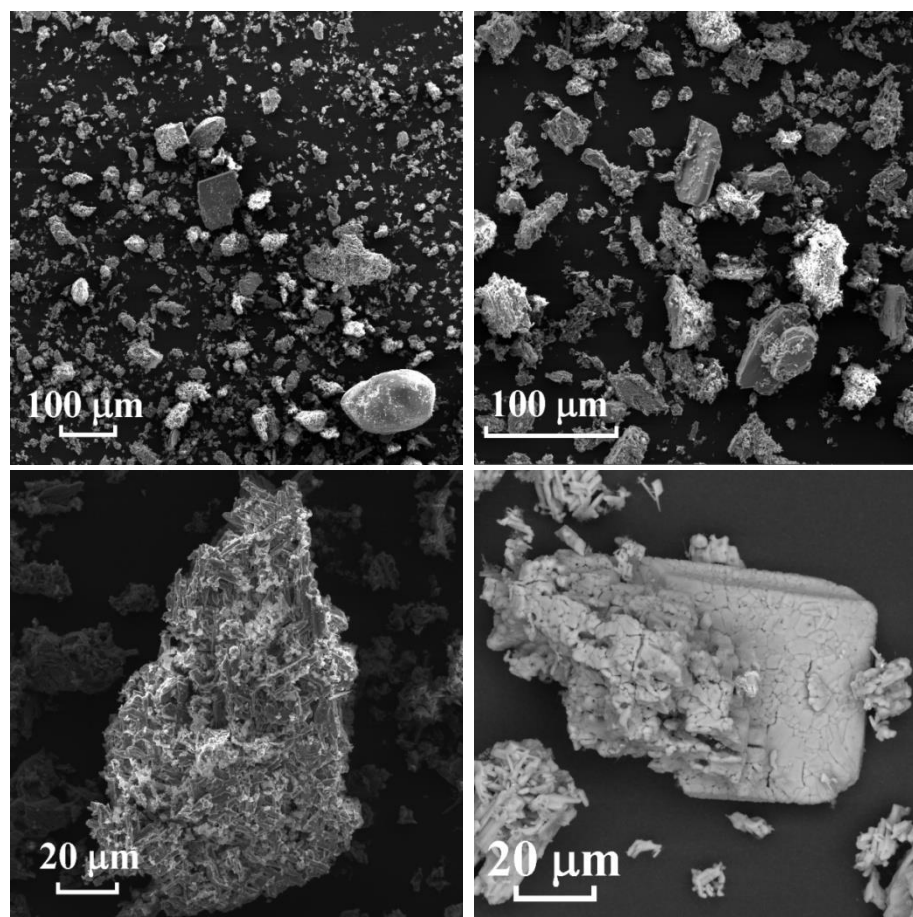


Рисунок 3.16 – Эволюция морфологии продуктов преобразования лейкоксена в процессе фторидной обработки. СЭМ - изображения, режим упруго-отраженных и вторичных электронов



### 3.3 Механоактивация лейкоксена как способ интенсификации фторирования

В процессе фторирования исходного лейкоксенового концентрата было установлено, что происходит неполное раскрытие лейкоксена и при этом часть минеральных фаз не участвует в химических реакциях, находясь в виде закрытых включений в микроагрегате.

Эффективным средством интенсификации химического разложения многих природных минералов является их тонкое измельчение, которое также получило название «механическая активация или механоактивация» [130, 131]. По данным [132] при измельчении увеличивается удельная поверхности руды, образуются различного рода дефекты в кристаллической решетке или происходит полная аморфизация минералов, следствием чего является изменение их физико-химических свойств, в частности, резко увеличивается их реакционная способность.

Характер разрушения руды и минеральных зерен в значительной мере определяется структурными особенностями. Лейкоксен имеет микроагрегатное, поликристаллическое строение; составляющие его оксидные минералы и другие соединения находятся в тесном срастании между собой. Поверхностные срастания в лейкоксене по составу являются как гомофазными, так и гетерофазными. По геометрическим признакам в зернах лейкоксена наблюдаются незамкнутые и замкнутые, изрезанные поверхностные срастания, что позволяет классифицировать агрегат лейкоксена как «сложный» сросток [15].

Путем механической обработки лейкоксена решаются две главные задачи:

1. дезинтеграция микроминеральных агрегатов – ликвидация сростков, высвобождение минералов-узников;
2. активация – общее увеличение площади поверхности для протекания химических реакций, появление новых поверхностей, участков с некомпенсированными связями, активными центрами.

#### 3.3.1 Характеристика механоактивированного лейкоксена

В работе Игнатьева В.Д. и Бурцева И.Н. [15] рассмотрен процесс механической обработки лейкоксена в дезинтеграторе и центробежном истирателе. Гранулометрические анализы выполнялись ситовым методом. Было установлено, что в дезинтегрированном материале наблюдается логнормальное распределение частиц по размеру, а для центробежного истирания в течение 2, 4, 8 и 10 мин. зафиксировано бимодальное распределение, при этом были выделены 3 класса крупности частиц:  $-0.1+0.05$ ;  $-0.03+0.01$ ;

-0.005+0.001 мм. Наши исследования, проведенные с использованием современных методов анализа гранулометрического состава, позволили более точно оценить гранулометрический состав продуктов измельчения и установить влияние механоактивации на процессы последующего химического разложения лейкоксенового концентрата.

Гранулометрические характеристики продуктов измельчения (седиментационные классы крупности) лейкоксенового концентрата в виде кривых плотности распределения частиц в логарифмическом масштабе представлены на рисунке 3.17 а–г. Распределение получено на образцах с использованием в качестве дисперсионной среды этилового спирта (96 %) с плотностью 810 кг/м<sup>3</sup>. Применение спирта обусловлено формированием на поверхности частиц лейкоксенового концентрата отрицательного заряда, что сказывается на гидрофильности и гидрофобности частиц. Спирт является менее полярным растворителем, по сравнению с дистиллированной водой, применяемой в седиментационном анализе, что способствует меньшему смачиванию частиц и меньшей их агрегации в процессе седиментации.

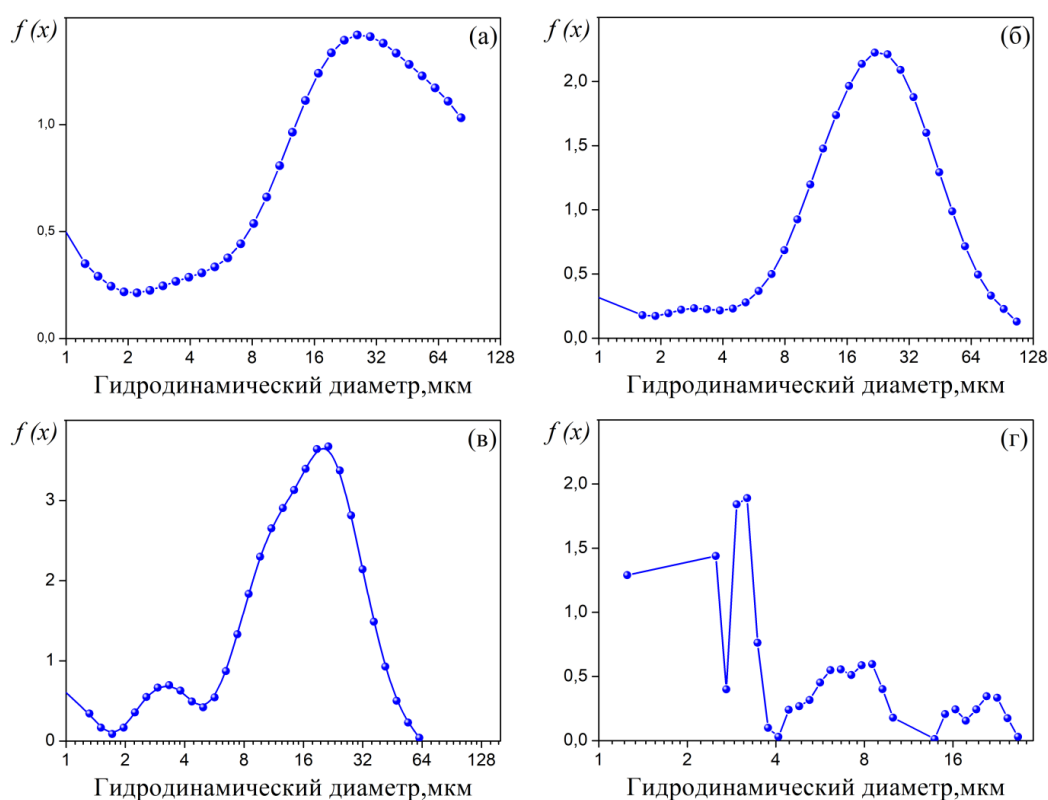


Рисунок 3.17 – Кривые плотности распределения частиц механоактивированного лейкоксена в логарифмическом масштабе: а – исходный концентрат; б – однократная дезинтеграция; в – двукратная дезинтеграция; г – центробежное истирание

Анализ гранулометрических характеристик продуктов измельчения показывает, что при измельчении лейкоксена в дезинтеграторе разрушение минеральных агрегатов лейкоксена имеет место уже при однократной обработке. При этом происходит только дезинтеграция агрегатов микрокристалла, что приводит к появлению логнормального распределения частиц размером от 2 до 100 мкм с максимумом (модой) при 26 мкм (Рисунок 3.17 б). Появление трех максимумов на кривой (Рисунок 3.17 в), отвечающей двукратной дезинтеграции, можно связать с более полным разрушением зерен лейкоксена по поверхности срастания минералов. Первый максимум выделяется в интервале от 6 до 60 мкм. Второй – в интервале от 2 до 6 мкм, третий расположен в области менее 2 мкм. Нечетко фиксируется переход на область 15 мкм, что, в свою очередь, отражает типоморфные особенности лейкоксена как минерального микроагрегата, в котором имеются несколько поколений слагающих его минералов. Обработка лейкоксенового концентрата в центробежном измельчителе вызывает разрушение по минеральным зернам, слагающим агрегат лейкоксена, и приводит к более хаотичному распределению зерен по размеру. Появление плавающих максимумов на кривой (Рисунок 3.17 г) может быть связано с процессами агрегации (слипания) частиц в процессе седиментации.

Исследование спектров рентгеновской дифракции (Рисунок 3.18), показало, что в результате измельчения в дезинтеграторе не происходит заметного нарушения кристаллической структуры минералов. Для лейкоксена, активированного в центробежном истирателе отмечается заметное снижение интенсивности рефлексов основных фаз рефлексы основных фаз, при этом полной аморфизации структуры не происходит.

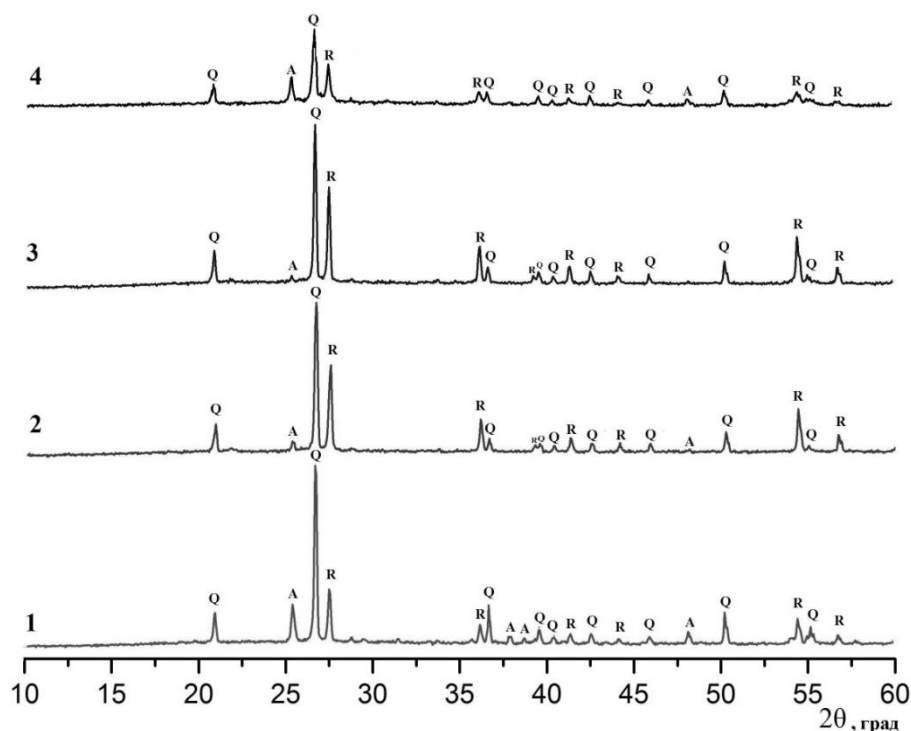


Рисунок 3.18 – Рентгеновские дифрактограммы лейкоксена (А – анатаз, R – рутил, Q – кварц): 1 – исходный концентрат; 2 – однократная дезинтеграция; 3 – двукратная дезинтеграция; 4 – центробежное истирание

Для механоактивированных порошков проведены расчеты и экспериментально определены минеральный и химический состав частиц в определенных классах крупности. Методом седиментации отобраны частицы разной крупности в выделенных интервалах. Выделение фракции проводили при комнатной температуре в цилиндрической колбе, оснащенной нижним краном. Высота столба суспензии составляла 0.10 м. Время седиментации для каждой фракции рассчитывалось по формуле 3.12

$$\tau = \frac{9\eta h}{2gR^2(\rho_1 - \rho_0)}, \quad (3.12)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды, Па·с;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$R$  – радиус частиц, м;

$h$  – высота суспензии жидкости, м;

$\rho_1$  – плотность частиц дисперсной фазы, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_0$  – плотность дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup>;

$\tau$  – время седиментации, мин.

В качестве дисперсионной среды также использовался 96 %-ный этиловый спирт ( $\rho_0 = 810 \text{ кг/м}^3$ ). Определение плотности порошка проводили пикнометрическим методом по стандартной методике в этиловом спирте [133]. Результаты определения «пикнометрической» плотности приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Плотность механоактивированных порошков лейкоксена

Образец	Масса пустого пикнометра	Масса пикнометра со спиртом	Масса пикнометра с образцом	Масса пикнометра с суспензией	Плотность лейкоксенового концентрата	Средняя плотность $\rho_{\pm\Delta}$ , $\text{г/см}^3$
	$m_1$ , Г	$m_2$ , Г	$m_3$ , Г	$m_4$ , Г	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	
Дез. 1-кр.	21.5140	41.6393	23.0625	42.8031	3.238	3.24±0.04
Дез. 1-кр.	23.7805	43.8811	25.3214	45.0401	3.246	
Дез. 2-кр.	21.5140	41.6393	23.0797	42.8163	3.240	3.24±0.01
Дез. 2-кр.	21.5140	41.6393	23.0129	42.7659	3.238	
ЦИ	21.5140	41.6393	22.9355	42.7082	3.243	3.24±0.02
ЦИ	23.7835	43.8811	25.3574	45.0641	3.239	

Рассчитанные параметры седиментации позволили выделить частицы разной крупности в заданных интервалах, о чем свидетельствуют кривые плотности распределения, представленные на рисунке 3.20.

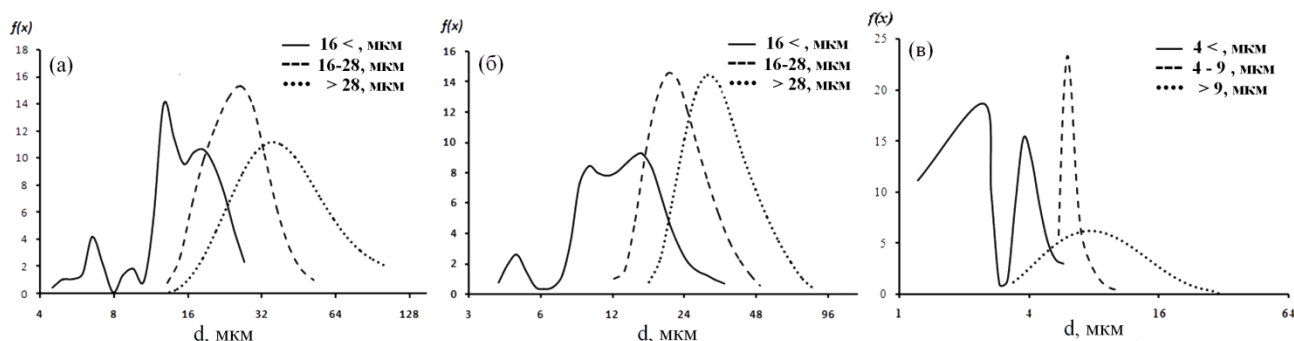


Рисунок 3.20 – Особенности распределения частиц разной плотности по классам крупности в зависимости от характера интенсивности процессов дезинтеграции: а – однократная дезинтеграция; б – двукратная дезинтеграция; в – центробежное истирание

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ показал, что с изменением размера частиц идут процессы накопления кремния в более мелкой фракции (Таблица 3.6). Увеличение доли кварца наблюдается для всех видов подводимого напряжения. Рентгенографические исследования продуктов дезинтеграции, проведенные для каждого интервала крупности частиц, показали, что в результате такой обработки не происходит заметного нарушения кристаллической структуры минералов. На рентгенограммах

механоактивированного лейкоксена для каждого класса крупности фиксируются основные пики, отвечающие кварцу, рутилу и анатазу.

Таблица 3.6 – Химический состав фракций механоактивированного лейкоксенового концентрата по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Компонент	Размер частиц, мкм								
	1-кратная дезинтеграция			2-кратная дезинтеграция			Центробежное истирание		
	16 <	16 – 28	>28	16 <	16 – 28	>28	4 <	4 – 9	> 9
SiO <sub>2</sub>	46,57	45,00	40,52	47,95	45,63	40,40	53,77	50,53	48,91
TiO <sub>2</sub>	42,02	44,96	48,21	41,68	44,24	47,98	35,08	38,44	40,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.15	5.45	6.13	5.65	5.33	6.09	6.04	6.39	6.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.37	2.37	2.66	2.19	2.31	2.89	2.29	1.9	1.86
CaO	0.51	0.39	0.20	0.60	0.39	0.22	0.78	0.46	0.2
K <sub>2</sub> O	0.49	0.42	0.45	0.50	0.45	0.47	0.63	0.54	0.47
ZrO <sub>2</sub>	0.39	0.51	0.54	0.38	0.50	0.64	0.46	0.77	0.87
NbO	0.08	0.10	0.11	0.10	0.12	0.10	–	0.07	0.07
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.02	0.02	–	0.02	0.02	–	0.03	0.02
SrO	–	0.02	0.02	–	0.03	0.03	–	–	0.02
Примеси	1.42	0.76	1.14	0.90	0.98	1.16	0.95	0.87	1.31

### 3.3.2 Термогравиметрия фтораммонийной обработки механоактивированного лейкоксенового концентрата

На рисунке 3.21 представлены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) процессов фторирования механоактивированных лейкоксеновых концентратов.

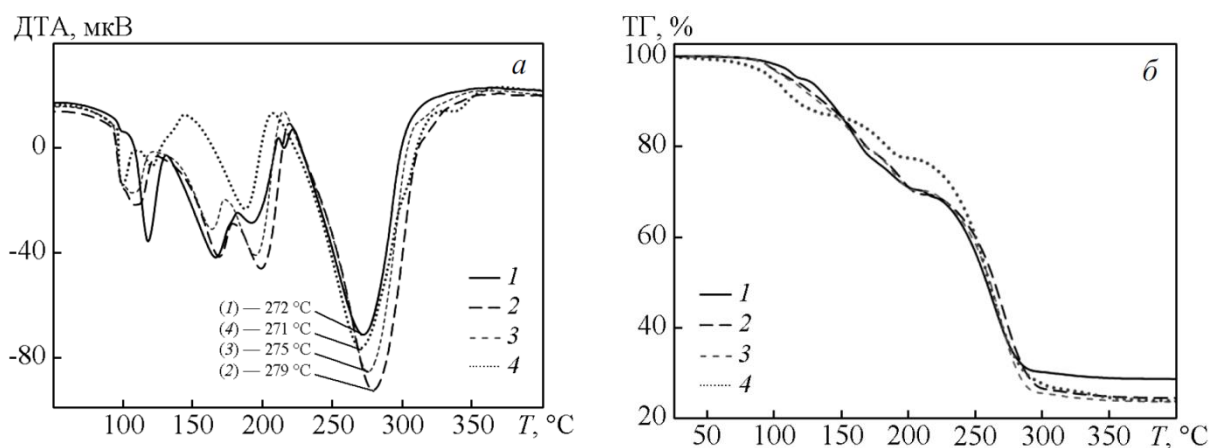
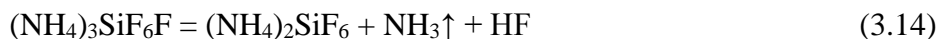
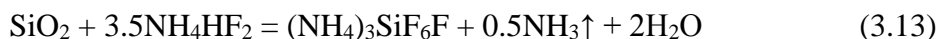


Рисунок 3.21 – Кривые ДТА (а) и ТГ (б) смесей лейкоксена с NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: 1 – исходный концентрат; 2 – однократная дезинтеграция; 3 – двукратная дезинтеграция; 4 – центробежное истирание

На кривых ТГ условно можно выделить две стадии. Вначале протекает процесс взаимодействия оксида кремния с ГДФА (до 200–220 °С): образование гексафторосиликата кремния, удаление аммиака и воды согласно реакции 3.13 [129].



Вторая стадия – сублимация гексафторосиликата кремния (реакция 3.14), которая для всех образцов заканчивается при температуре близкой к 300 °С, дальнейшее нагревание не приводит к значительной потере массы, которая составляет только 2 % для каждого образца. В таблице 3.7 приведены температуры и потеря массы на выделенных стадиях для образцов с разной степенью механоактивации.

Сравнение кривых ДТА позволяет сделать вывод о смещении основных процессов фторирования (плавление фторида аммония, образование промежуточной фазы  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ , разложение фазы  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$  до фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) в более низкотемпературную область (примерно на 20 °С ниже) по сравнению с неактивированным лейкоксеновым концентратом. При этом процесс сублимации  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  сопровождается на кривых ДТА эндоэффектом в области 270–280 °С для всех образцов, причем наиболее выраженный максимум отмечается для лейкоксена, подвергнутого однократной обработке в дезинтеграторе (Рисунок 3.21 а)

Таблица 3.7 – Потеря массы лейкоксена при фторировании по данным термогравиметрического анализа

Лейкоксен	I стадия		II стадия	
	Температурный диапазон, °С	Потеря массы, %	Температурный диапазон, °С	Потеря массы, %
Исходный	25–222	31.35	222–300	38.01
Однократная дезинтеграция	25–219	30.73	219–300	42.57
Двукратная дезинтеграция	25–214	29.81	214–300	44.68
Центробежное истирание	25–207	22.77	207–300	49.55

### 3.3.4 Рентгенографическое изучение фтораммонийной обработки лейкоксена

Для контроля полноты протекания реакций фторирования были сняты дифрактограммы смесей исходного концентрата с гидрофторидом аммония и механоактивированного концентрата с гидрофторидом, обожженных при 100, 150 и 200 °С (соотношение концентрата к гидрофториду составляло 1:1.5). Анализ дифрактограмм (Рисунок 3.22 а–г) показал, что фторирование кварца в лейкоксене, активированном в центробежном истирателе, начинается уже при 100 °С (Рисунок 3.14 г), что выражается появлением пиков промежуточного продукта  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ . Для остальных случаев образование фазы  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$  выражено слабо, наиболее интенсивные рефлекссы соответствуют гидрофториду аммония. При температуре 150 °С в лейкоксене, активированном в центробежном истирателе, наряду с  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ , присутствует фаза  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . В образцах, активированных в дезинтеграторе, как и в исходном образце, также присутствует  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ . Рентгеновские рефлекссы кварца обнаруживаются только на дифрактограммах образца, обработанного без применения механоактивации. При температуре 200 °С в образце, активированном в центробежном истирателе,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  является основной фазой фторосиликатов аммония. На рентгенограммах образцов, измельченных в дезинтеграторе, наряду с  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_6\text{F}$ , фиксируются слабые рефлекссы фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . В исходном образце этой фазы нет. Кварц во всех образцах отсутствует, что говорит о полноте процесса фторирования кварца на поверхности. Необходимо отметить, что смещение температурного интервала обработки в низкотемпературную область для механоактивированных образцов, инициирует более раннее формирование фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , наличие которой было зафиксировано только по трем основным линиям. Полное формирование фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в образцах, активированных в дезинтеграторе, а также в неактивированном образце, наступает при большей температуре, что полностью согласуется с данными термического анализа.



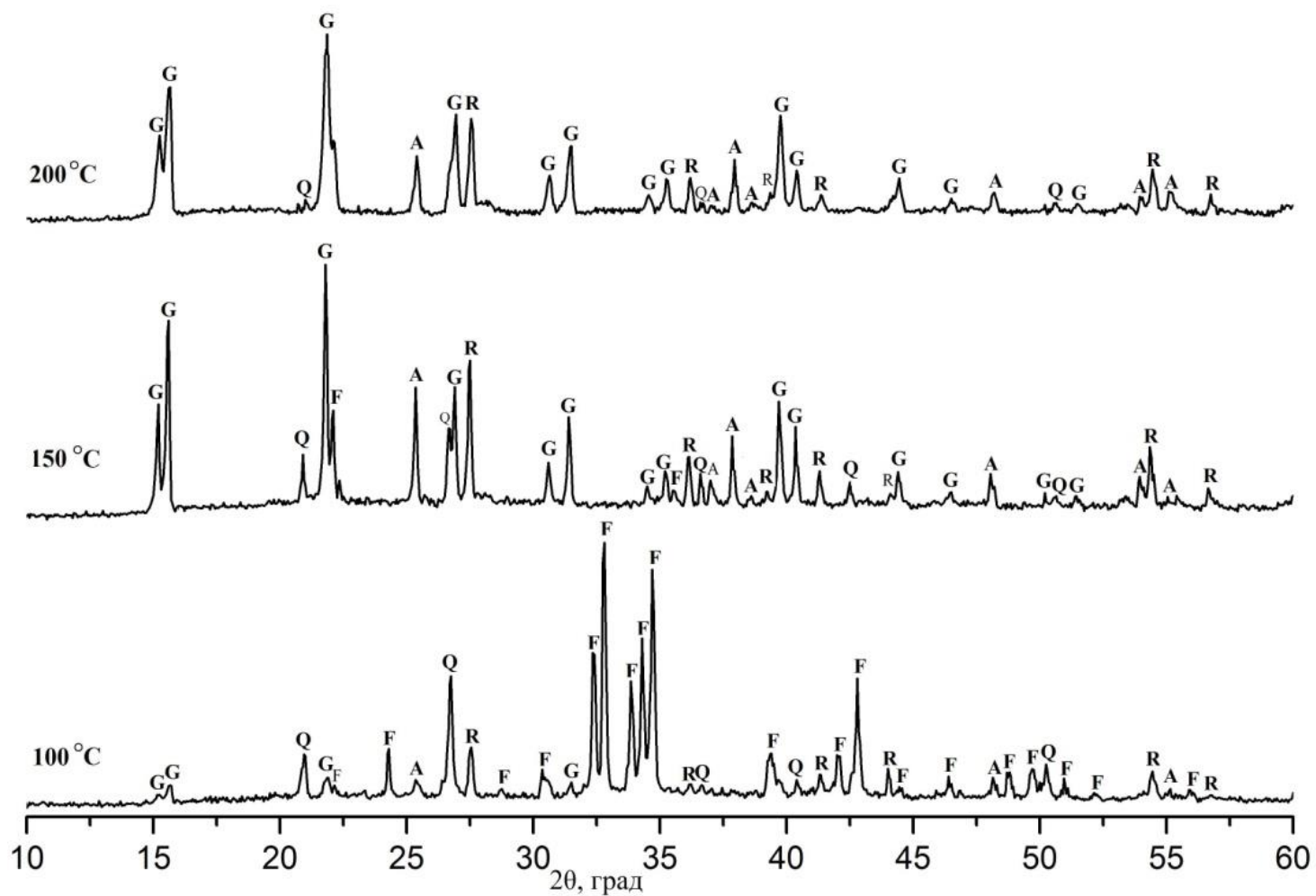


Рисунок 3.22 а – Рентгеновские дифрактограммы исходного лейкоксена с гидрофторидом аммония, обожженного при 100, 150 и 200 °С (А – анатаз, R – рутил, F – гидрофторид аммония, G –  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ )

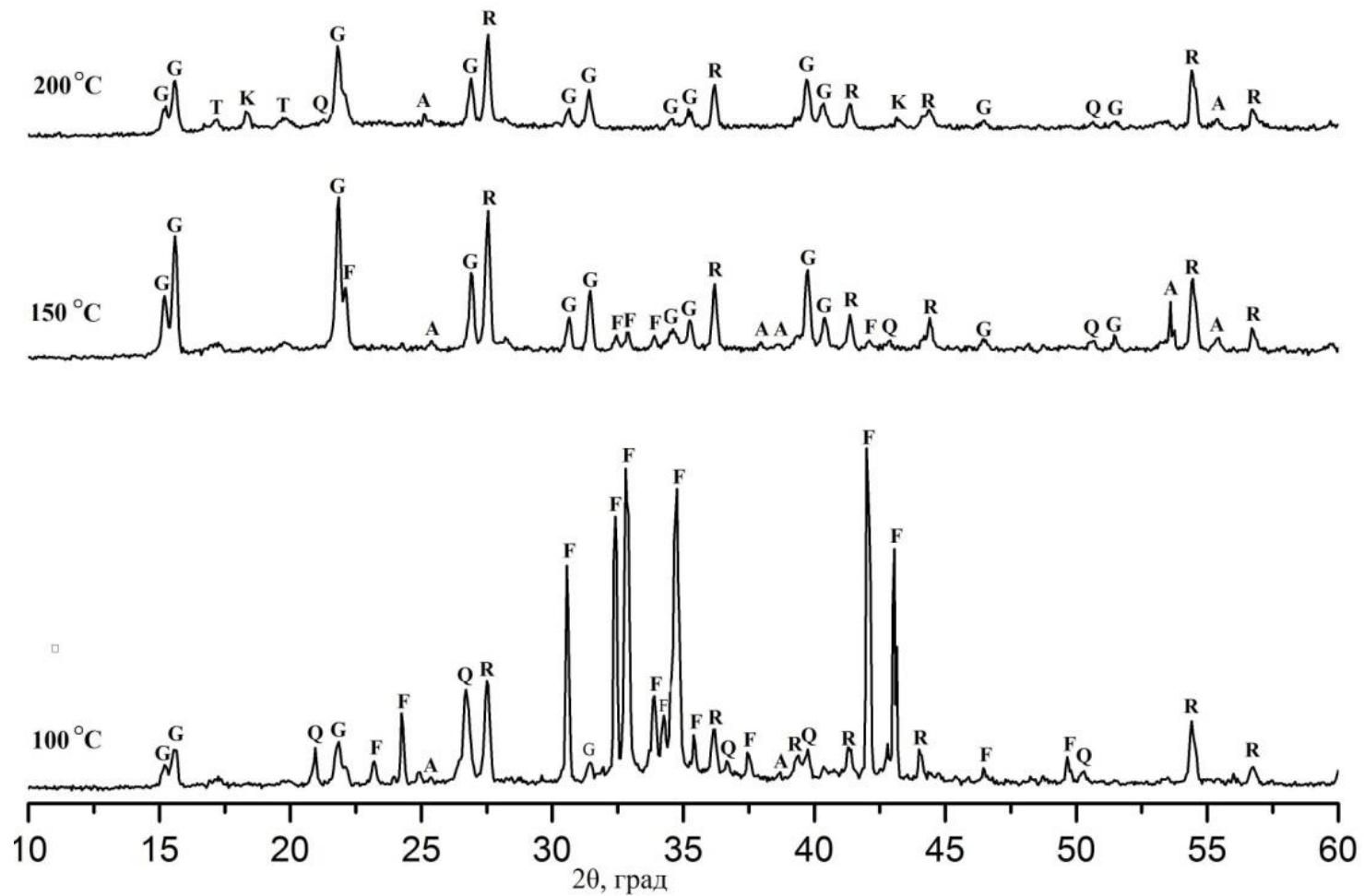


Рисунок 3.22 б – Рентгеновские дифрактограммы смеси лейкоксена, механоактивированного однократной дезинтеграцией, с гидрофторидом аммония, обожженного при 100, 150 и 200 °C (А – анатаз, R – рутил, F – гидрофторид аммония, G –  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ , К –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (криптогалит), Т –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )

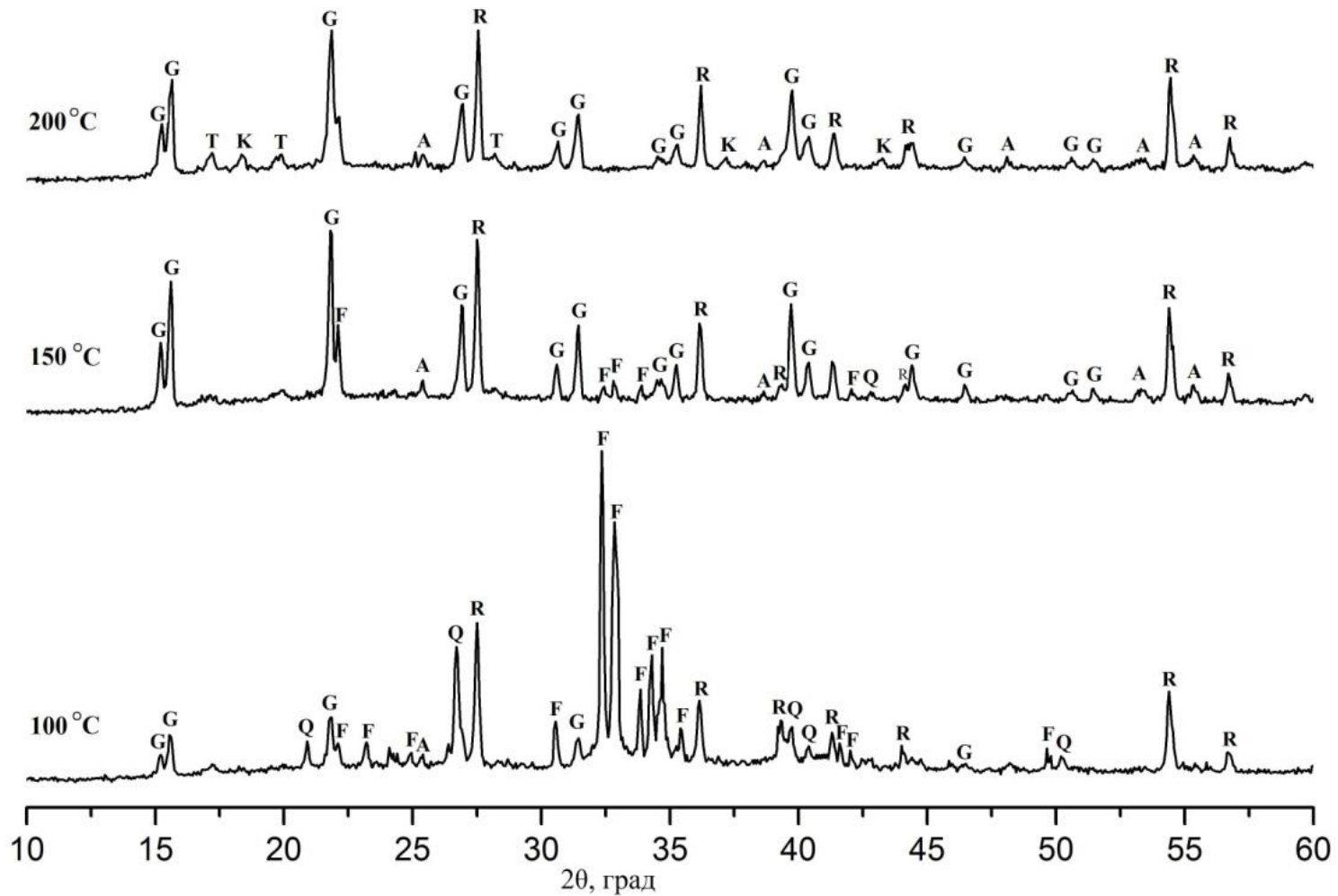


Рисунок 3.22 в – Рентгеновские дифрактограммы лейкоксена, механоактивированного двукратной дезинтеграцией, с гидрофторидом аммония, обожженного при 100, 150 и 200 °C (A – анатаз, R – рутил, F – гидрофторид аммония, G –  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ , K –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (криптогалит), T –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )

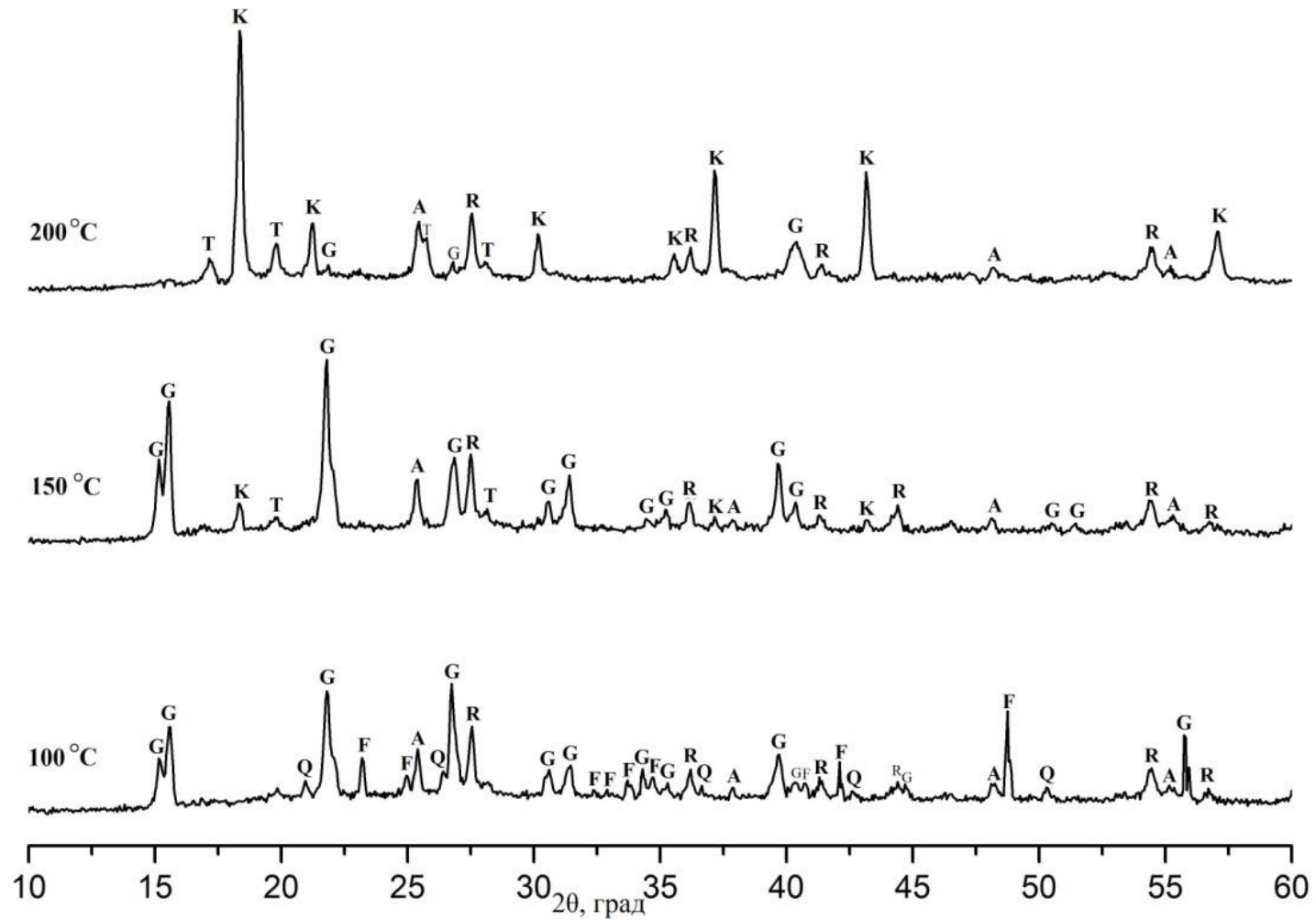


Рисунок 3.22 г – Рентгеновские дифрактограммы лейкоксена, механоактивированного центробежным истиранием, с гидрофторидом аммония, обожженного при 100, 150 и 200 °C (А – анатаз, R – рутил, F – гидрофторид аммония, G –  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ , K –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (криптогалит), T –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )

### 3.3.5 Результаты фторидной обработки механоактивированного концентрата

В соответствии с выбранным температурным режимом фторирования, включающим подъем температуры до 220 °С со скоростью 10 °С/мин и дальнейший нагрев до 300 °С при скорости 2 °С/мин (изотермическая выдержка в течение 30 минут на каждом участке), выполнена фторидная обработка лейкоксеновых концентратов.

Минеральный состав полученных продуктов представлен преимущественно рутилом и анатазом, в незначительном количестве присутствует кварц (Рисунок 3.23). Количественное содержание кристаллических фаз в продуктах фторирования было оценено по дифракционным данным с помощью программы Powder Cell 2.4 [134]. Полученные данные хорошо согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 3.8, 3.9). Небольшие отклонения по кварцу могут свидетельствовать о присутствии фазы циркона, рефлексы которого слабо выражены на рентгеновских снимках образцов после фторирования.

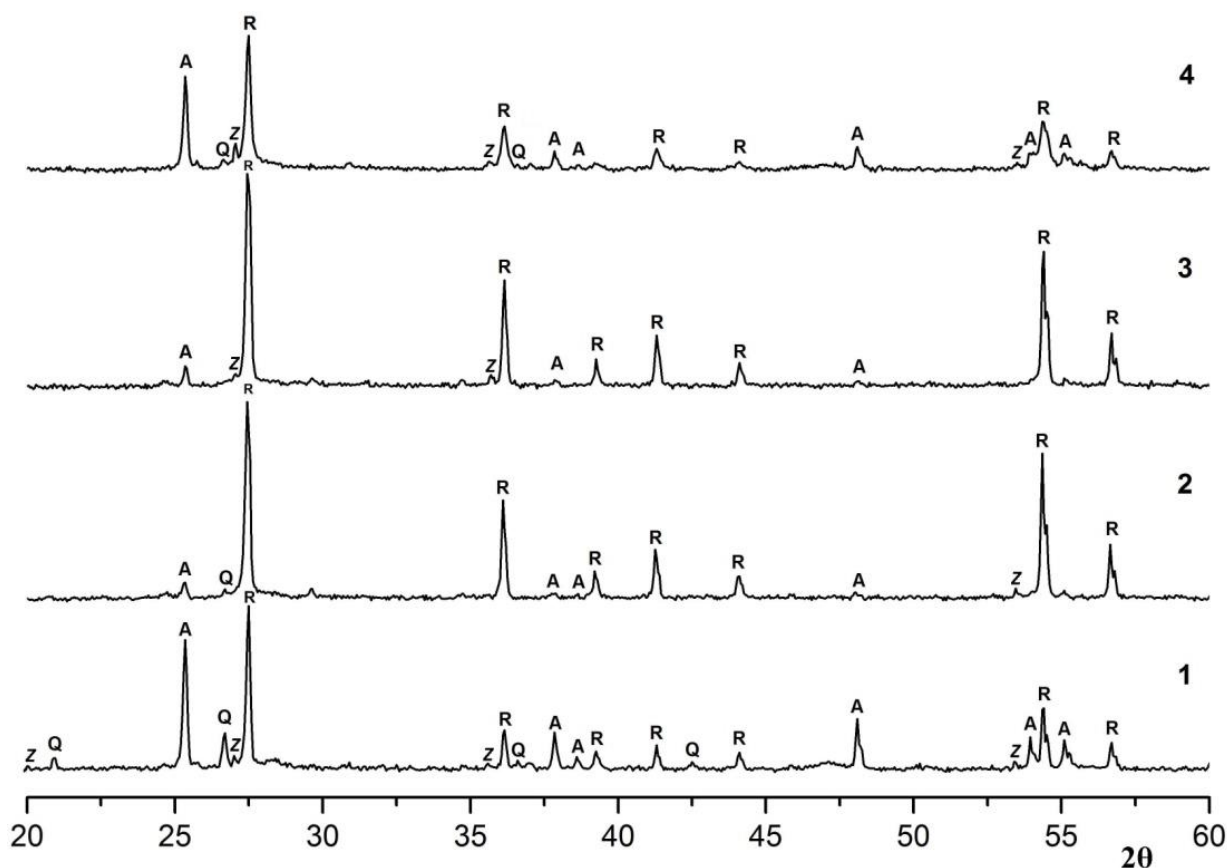


Рисунок 3.23 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов обескремнивания лейкоксена: 1 – исходный; 2 – однократная дезинтеграция; 3 – двукратная дезинтеграция; 4 – центробежное истирание (А – анатаз, R – рутил, Q – кварц, Z – циркон)

Таблица 3.8 – Химический состав продуктов обескремнивания лейкоксенового концентрата по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Лейкоксен	Содержание оксидов, масс. %									
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO
Исходный - без механоактивации	81.21	6.47	7.82	1.89	1.51	0.69	0.17	0.05	0.17	0.02
Однократная дезинтеграция	85.24	1.97	8.52	1.91	1.48	0.41	0.19	0.06	0.20	0.02
Двукратная дезинтеграция	85.82	1.35	8.56	2.12	1.21	0.44	0.23	0.06	0.19	0.02
Центробежное истирание	83.33	3.31	8.46	1.72	2.06	0.68	0.13	0.09	0.18	0.04

Таблица 3.9 – Содержание фаз в продуктах обескремнивания лейкоксена

Лейкоксен	Фаза, %		
	Кварц	Рутил	Анатаз
Исходный	5.8	88.4	5.8
Однократная дезинтеграция	1.3	94.9	3.8
Двукратная дезинтеграция	0.7	95.6	3.7
Центробежное истирание	2.8	90.8	6.3

Итогом проведенных экспериментальных исследований является определение термодинамических параметров процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с применением гидрофторида аммония. Установлено, что оптимальное соотношение лейкоксена к гидрофториду составляет 1:1.5 в пересчете на процентное содержание SiO<sub>2</sub>. Определен температурный режим фторирования лейкоксенового концентрата, включающий в себя обработку смеси лейкоксена с гидрофторидом аммония при 220 °С (30 мин.) и 300°С (30 мин.) с последующим выщелачиванием.

Выявлен химизм фторирования лейкоксена. Установлено, что основными минеральными фазами продуктов фторирования являются анатаз, рутил и кварц, оставшийся в виде нескрытых включений, а также циркон. Показано, что процесс взаимодействия SiO<sub>2</sub> с гидрофторидом аммония протекает ступенчато через последовательное образование фаз (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Промежуточные фазы фторидов титана формируются только при механоактивации исходной руды.

Установлено, что механоактивация лейкоксена приводит к увеличению его реакционной способности при фторировании. Наиболее заметно это для образца,

активированного в центробежном истирателе, процесс фторирования которого начинается уже при 100 °С. Очевидно, что такая реакционная способность измельченного материала обусловлена активацией поверхности в процессе истирания. Дезинтеграция способствует более полному раскрытию лейкоксеновых агрегатов, при этом доступность частиц кварца для фторирующих реагентов становится наилучшей, что приводит к более полному обескремниванию. Центробежное измельчение приводит к более раннему формированию фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , что значительно влияет на выход целевого продукта. Во всех случаях фиксируется накопление в продуктах фторирования редких и редкоземельных металлов.

## ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КАРКАСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

В качестве основного подхода к синтезу титаносиликатов выбран широко распространенный гидротермальный автоклавный синтез, входящий в перечень методов «мягкой» химии. В основе гидротермального метода синтеза лежит явление высокой растворимости большого числа неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Метод позволяет варьировать в достаточно широких пределах форму и размеры получаемых кристаллов за счет выбора температуры, состава растворов, присутствия примесей-модификаторов, проводить процесс при относительно низких температурах. В ходе экспериментов по получению титаносиликатов изучено влияние температуры синтеза и его продолжительности, химического состава реакционной среды (мольного отношения  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ ), концентрации минерализатора (использовалась щелочная среда).

### 4.1 Получение прекурсора для синтеза титаносиликатов

Гидротермальный синтез титаносиликатов проводился с использованием в качестве прекурсора гидратированного осадка, полученного при переработке лейкоксена по фторидному методу. Полученный после сушки гидратированный осадок рентгеноаморфен, проявления кристаллической фазы отсутствуют. Основными компонентами являются Si и Ti, а примесными – Fe, Al, Ca, K, F. В пересчете на оксидные формы содержание оксида титана увеличивается от 20 до 50 %, при увеличении степени развитости поверхности лейкоксена (вследствие проведения механоактивации) (Таблица 4.1). Данный факт связан с более ранним образованием солей титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  в процессе температурного нагрева и перевода неразложившихся фторидных соединений в раствор.

По данным ДСК (Рисунок 4.1) общая потеря массы высушенного гидратированного осадка, при нагреве до 1000 °C составляет 17 %. Основная потеря массы в 16 % приходится на интервал от 25 до 500 °C и связана с потерей физически и химически сорбированной воды. Необходимо отметить, что состав гидратированного осадка не влияет на его поведение при нагреве. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что гидратированные осадки остаются рентгеноаморфными при прокаливании до 500 °C и лишь изотермическая выдержка при 800 °C приводит к формированию фазы анатаза (Рисунок 4.2).



Таблица 4.1 – Химический состав кремнисто-титановых концентратов по данным рентгенофлуоресцентного анализ

Гидратированный осадок	Содержание оксидов, масс. %					
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Примеси
Без измельчения	19.80	73.51	1.96	4.18	0.23	0.32
Однократная дезинтеграция	25.84	65.11	4.19	4.19	0.34	0.33
Двукратная дезинтеграция	27.28	61.40	4.45	6.10	0.47	0.30
Центробежное истирание	49.96	41.43	3.48	4.50	0.32	0.31

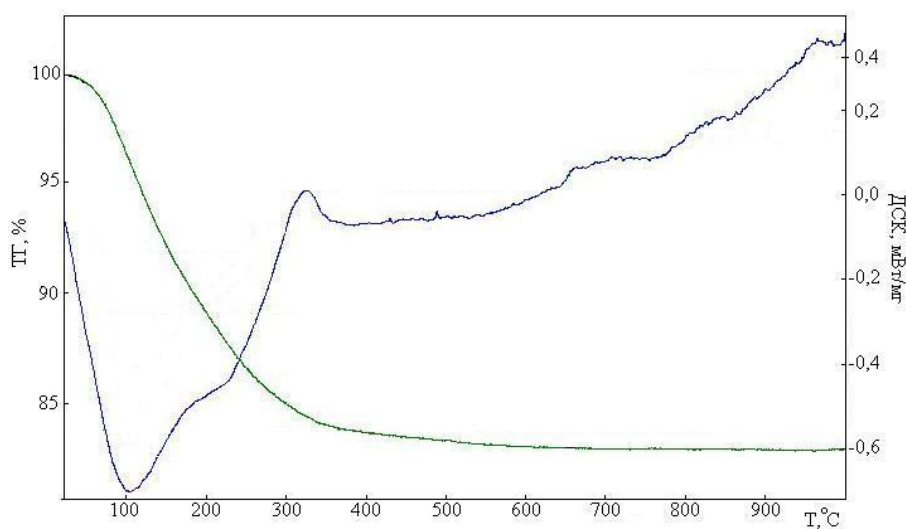


Рисунок 4.1 – Кривые ТГ и ДСК гидратированного осадка

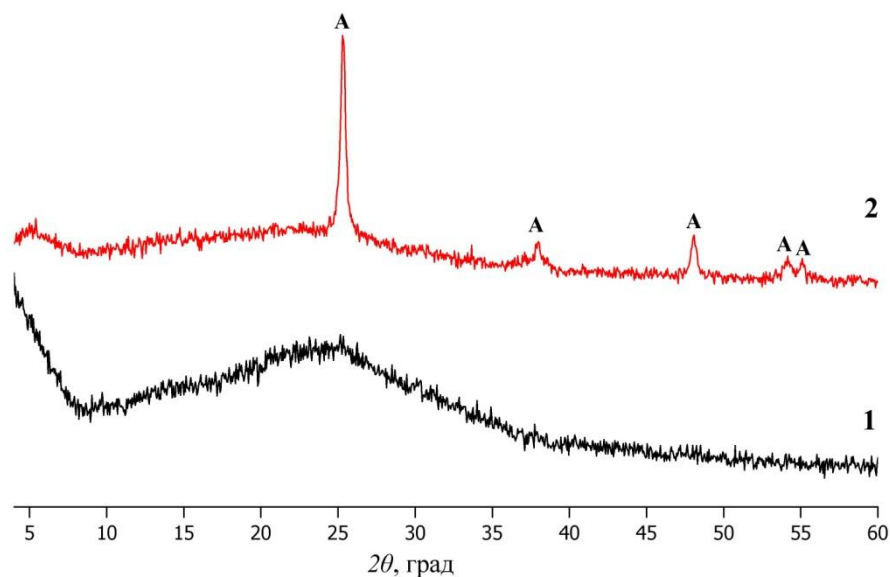


Рисунок. 4.2 – Рентгеновские дифрактограммы гидратированного осадка: 1 – исходный образец; 2 – образец, обожженный при температуре 800 °С (А – анатаз)

По результатам СЭМ исходный гидратированный осадок представлен конгломератами более мелких частиц. Термообработка приводит к формированию хорошо

ограниченных микрокристаллов анатаза (~25 мкм). Частицы, покрывающие кристаллы анатаза, содержат в своем составе Si.

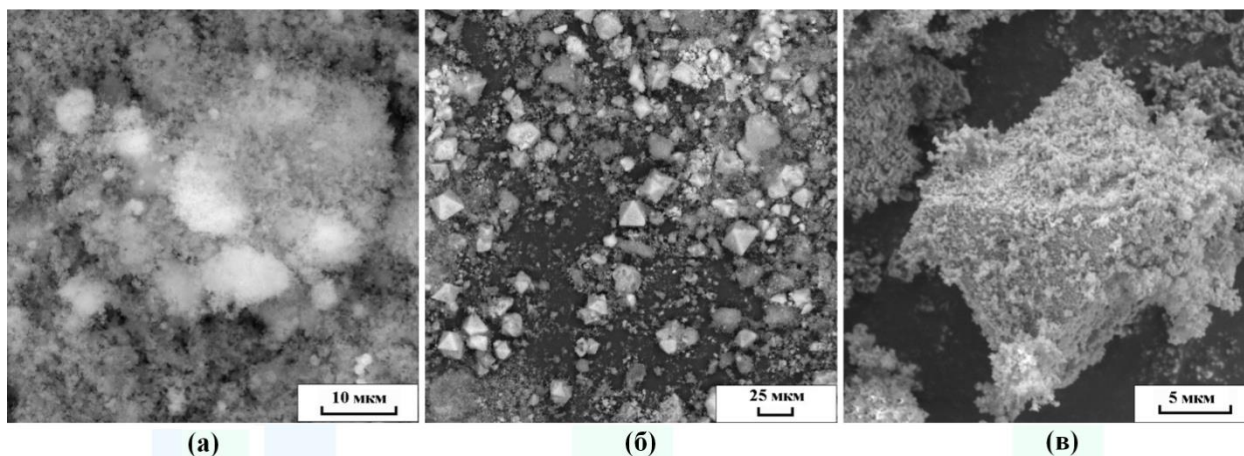


Рисунок 4.3 – СЭМ - изображения гидратированного осадка (а) и его морфологическо-структурные особенности перекристаллизации при температурном нагреве до 800 °С (б, в)

## 4.2 Гидротермальный синтез титаносиликатов

### 4.2.1 Влияние концентрации минерализатора на фазообразование

На первом этапе исследования необходимо было установить влияние концентрации минерализатора на формирование структуры кристаллической фазы титаносиликатов. Минерализатор – хорошо растворимое в воде соединение, вводимое в систему для увеличения растворимости компонентов. В качестве минерализатора выбран гидроксид натрия.

Гидротермальный синтез проводился по описанной в разделе 2.4 методике. Для синтеза использовали 1 г гидратированного осадка, содержащего 28 %  $\text{TiO}_2$  и 64 %  $\text{SiO}_2$  и раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией: 0.35; 0.7; 1.0; 1.5; 2.0 моль/дм<sup>3</sup>. В таблице 4.2 представлены количественные соотношения основных компонентов, выбранных для синтеза.

Таблица 4.2 – Мольное соотношение компонентов реакционной смеси при синтезе

№ опыта	Мольное отношение компонентов				Сформированная фаза
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
1	1	3	4.28	1269,84	титанат натрия
2	1	3	8.00	1269.84	титанат натрия, паранатисит
3	1	3	11.43	1269.84	паранатисит, натисит
4	1	3	17.14	1269.84	паранатисит, натисит
5	1	3	22.86	1269.84	натисит

Исходные титанокремниевые композиции выдерживали в автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 100 см<sup>3</sup>, заполненным на 80 %, при температуре 250 °С и давлении в 80 атм. в течение 12 ч. Полученный продукт промывали дистиллированной водой, отделяли центрифугированием и высушивали при температуре 103 °С.

Порошковый рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал, что в процессе гидротермального синтеза при указанных соотношениях увеличение щелочности раствора приводит к структурным изменениям синтезированных продуктов (Рисунок 4.4). При концентрации минерализатора 0.35 моль/дм<sup>3</sup> формируется фаза титаната натрия Na<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Увеличение концентрации щелочи до 0.7 моль/дм<sup>3</sup> приводит к формированию фазы паранатисита, Na<sub>8</sub>Ti<sub>3.5</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>4</sub>, с параметрами элементарной ячейки  $a = 9.827$ ,  $b = 9.167$ ,  $c = 4.799$  Å (пространственная группа *Ptma*). На дифрактограмме также фиксируются рефлексы, соответствующие титанату натрия Na<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Из литературных данных известно, что растворимость кремнезема резко возрастает при введении в гидротермальный синтез в качестве минерализатора щелочных оксидов [135, 136]. В данном случае увеличение щелочности привело к увеличению растворимости SiO<sub>2</sub> и кристаллизации фазы паранатисита.

Дальнейшее повышение щелочности до 1 и 1.5 моль/дм<sup>3</sup> способствует совместной кристаллизации однопольных по составу соединений натисита и паранатисита [137]. При концентрации NaOH 2 моль/дм<sup>3</sup> образуется монофазный продукт – натисит Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.480$ ,  $c = 5.107$  Å (пространственная группа натисита *P 4/nmm*) [138].

На рисунке 4.5 а–д приведены микрофотографии продуктов гидротермального синтеза в зависимости от щелочности среды. Видно, что в результате гидротермальной обработки с увеличением щелочности происходит трансформация частиц пластинчатой формы в крестообразный двойник (крест), размер которых достигает 15 мкм.

В результате изучения влияния pH гидротермального раствора установлено, что при увеличении щелочности системы от 0.37 до 2 моль/дм<sup>3</sup> и мольном соотношении основных компонентов TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub>, равным 1:3, идет формирование фазы натисита через фазу титаната

натрия и паранатисита. Необходимо отметить, что формирование натисита происходит уже при 12-часовой продолжительности синтеза, в то время как обычная продолжительность синтеза для формирования подобных фаз составляет более 24 часов.

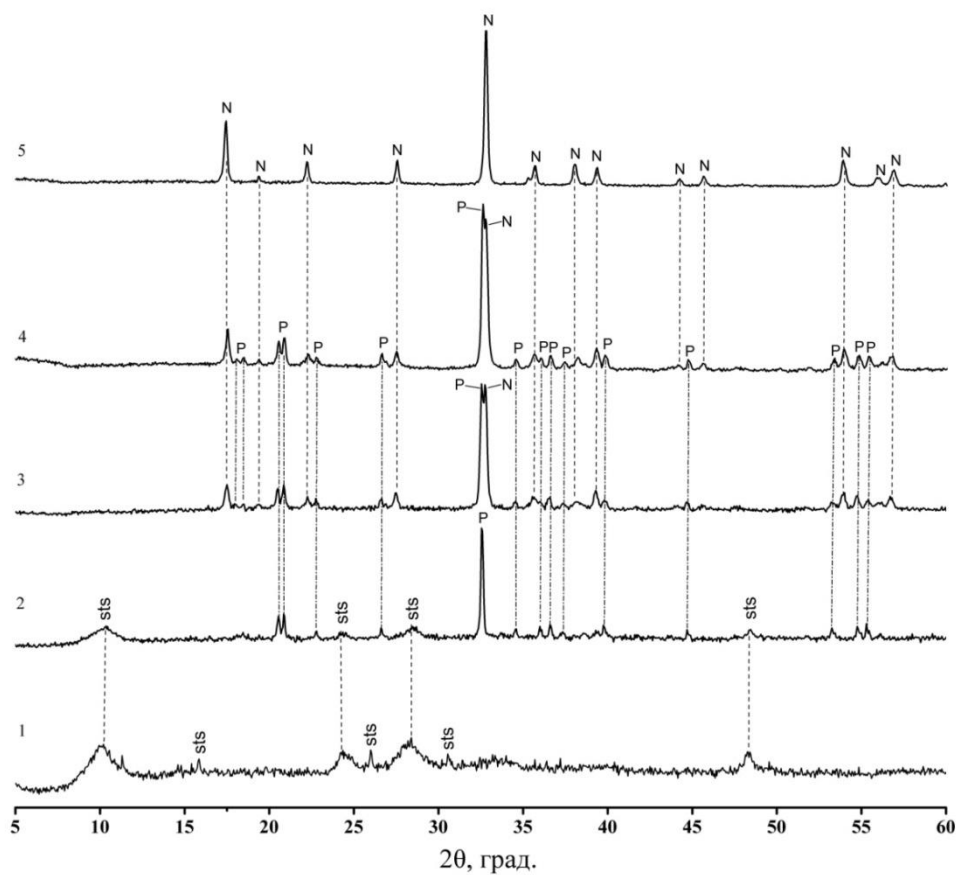


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермального синтеза в растворе NaOH с концентрацией: 1 – 0,35 моль/дм<sup>3</sup>; 2 – 0,70 моль/дм<sup>3</sup>; 3 – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>; 4 – 1,5 моль/дм<sup>3</sup>; 5 – 2,0 моль/дм<sup>3</sup> (stis – титанат натрия, P – паранатисит, N – натисит)

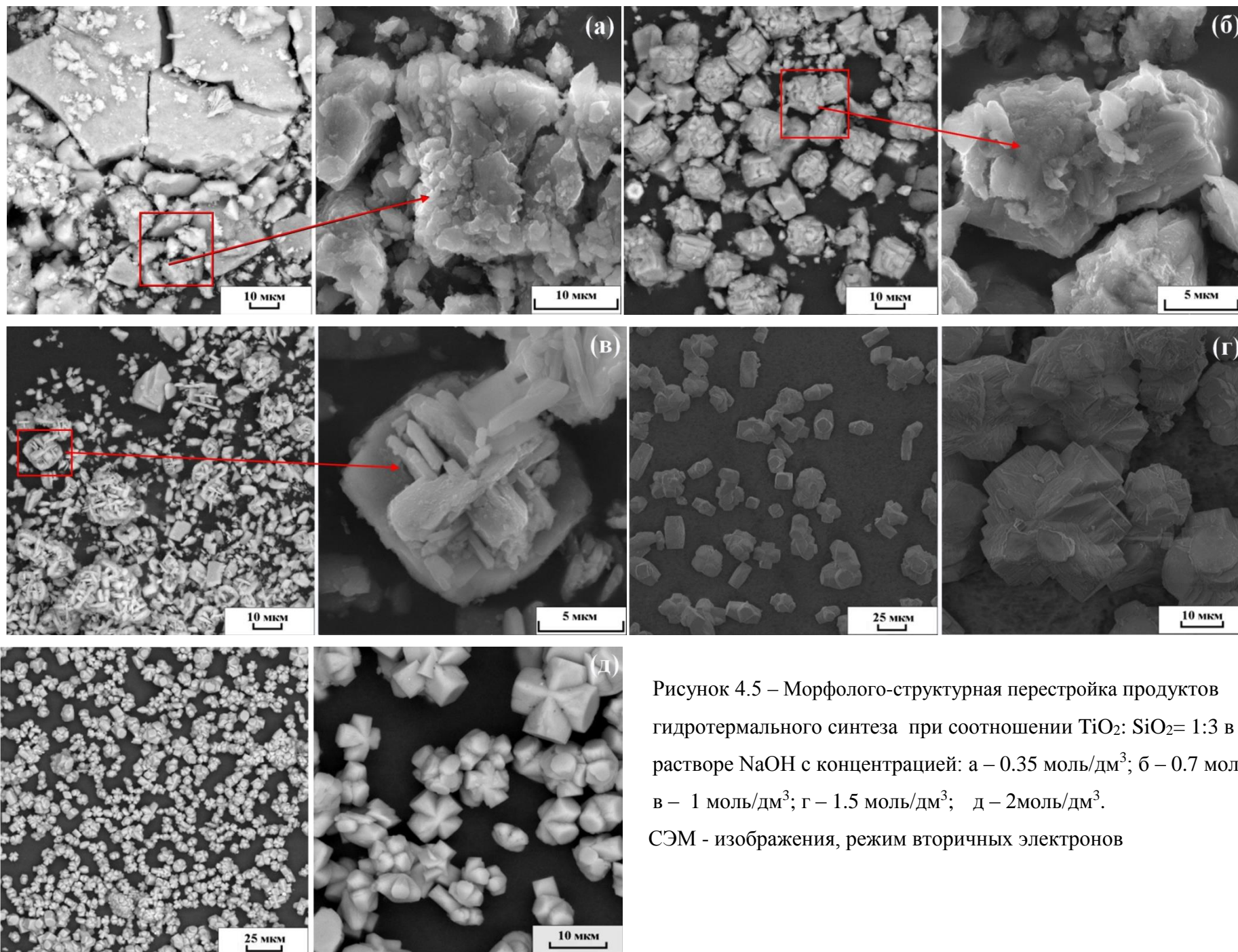


Рисунок 4.5 – Морфолого-структурная перестройка продуктов гидротермального синтеза при соотношении  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 1:3$  в растворе  $\text{NaOH}$  с концентрацией: а –  $0.35 \text{ моль/дм}^3$ ; б –  $0.7 \text{ моль/дм}^3$ ; в –  $1 \text{ моль/дм}^3$ ; г –  $1.5 \text{ моль/дм}^3$ ; д –  $2 \text{ моль/дм}^3$ . СЭМ - изображения, режим вторичных электронов

#### 4.2.2 Влияние мольного отношения оксидов титана и кремния на структуру формирующегося титаносиликата

Как уже было отмечено ранее, при механоактивации исходного лейкоксена на выходе после фторирования можно получать разные по составу гидратированные осадки. При однократной и двукратной дезинтеграции получаемый гидратированный осадок содержит около 25–30 %  $\text{TiO}_2$  и 60–65 %  $\text{SiO}_2$ . Применение центробежного истирания способствует формированию продуктов с содержанием 50 %  $\text{TiO}_2$  и 42–45 %  $\text{SiO}_2$ , которые также могут быть использованы как прекурсоры для синтеза титаносиликатов.

Для оценки влияния мольного отношения оксидов титана и кремния на синтез титаносиликатов навески гидратированного осадка массой 0.5 г, полученного при фторировании лейкоксена, смешивали с раствором минерализатора, концентрацией 1.5 и 2 моль/дм<sup>3</sup>. Данные концентрации минерализатора установлены нами как самые оптимальные для формирования наиболее кристаллических образцов титаносиликатов. Синтез проводили в автоклаве объемом 50 см<sup>3</sup> и тефлоновой ячейкой на 45 см<sup>3</sup> (заполненной на 80 %), при 250 °С и автогенном давлении в течение 12 ч. По результатам расшифровки данных РФА (Рисунок 4.6) установлено, что при концентрации минерализатора в 1.5 моль/дм<sup>3</sup> и соотношении компонентов: 1  $\text{TiO}_2$  – 1.2  $\text{SiO}_2$  – 4.49  $\text{Na}_2\text{O}$  – 656  $\text{H}_2\text{O}$  удается получить фазу титаносиликата со структурой ситинакита [139].

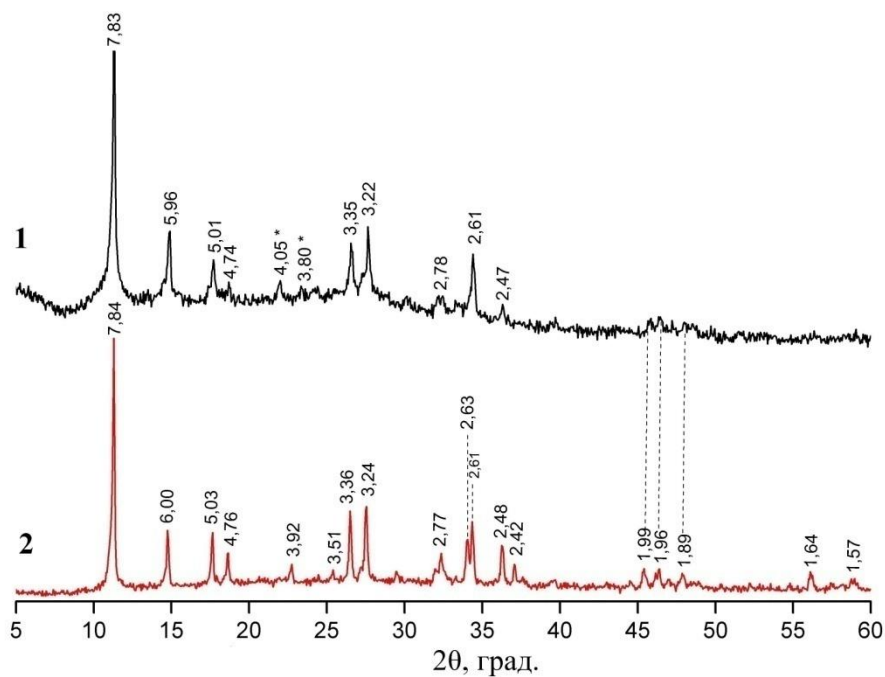


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы порошков ситинакита, синтезированного в растворе  $\text{NaOH}$  с концентрацией: 1 – 1.5 моль/дм<sup>3</sup>; 2 – 2 моль/дм<sup>3</sup>

При увеличении концентрации щелочи до 2 моль/дм<sup>3</sup> в системе: 1 TiO<sub>2</sub> – 1.2 SiO<sub>2</sub> – 5.98Na<sub>2</sub>O – 656 H<sub>2</sub>O кристалличность образца увеличивается, что подтверждается наличием рефлексов в области больших углов, соответствующих фазе ситинакита.

#### 4.2.3 Влияние температуры, концентрации и времени синтеза на структуру титаносиликата - ситинакита

Из синтетических аналогов природных титаносиликатов наибольшее распространение получил ситинакит, зарекомендовавший себя в сорбционных процессах по извлечению радионуклидов Cs и Sr. Поэтому важной задачей является определение основных параметров его синтеза (время, температура) для промышленного производства.

С целью установления температурных границ образования фазы ситинакита проведен синтез образцов в гидротермальных условиях при температурах 210, 230 и 250 °С. Концентрация минерализатора составляла 1.5 и 2 моль/дм<sup>3</sup>. По результатам рентгенофазового анализа, фаза ситинакита в гидротермальных условиях образуется при 210 °С.

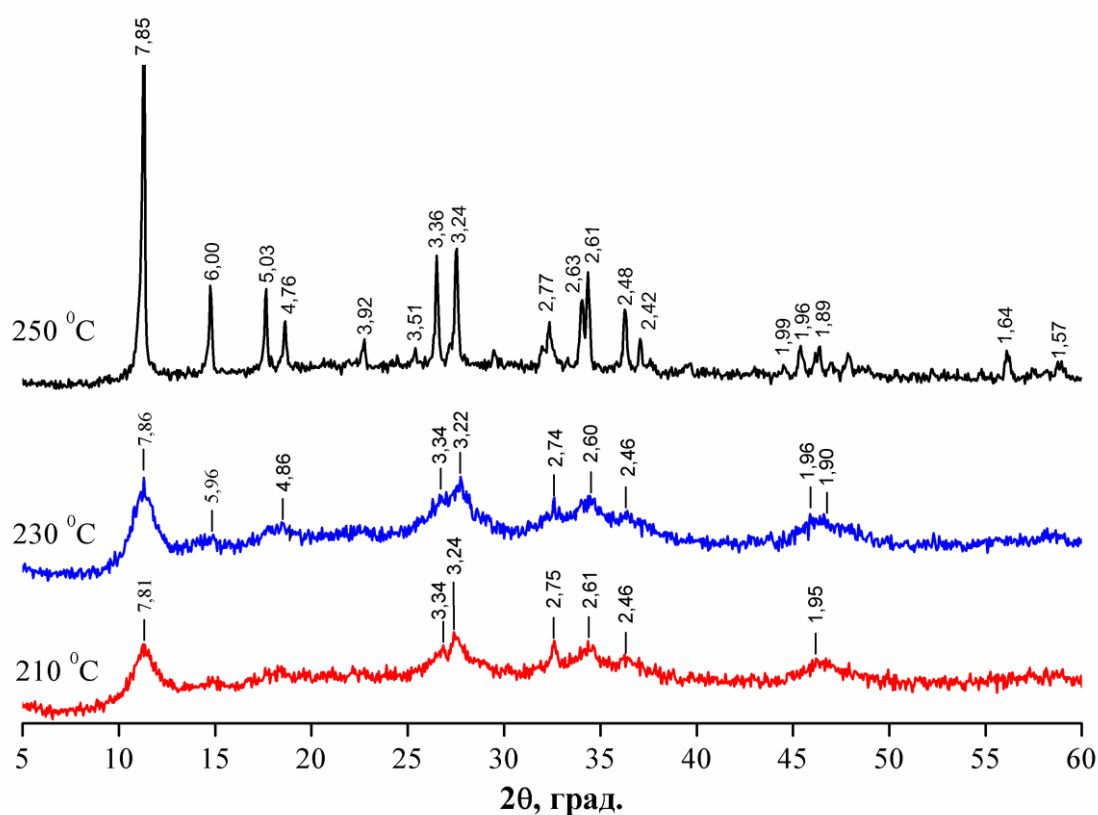


Рисунок 4.8 – Рентгеновские дифрактограммы ситинакита, полученного в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> при 210, 230, 250 °С

Увеличение температуры синтеза и концентрации минерализатора приводит к повышению кристалличности ситинакита, что фиксируется на рентгеновских дифрактограммах (Рисунок 4.7, 4.8). На инфракрасных спектрах титаносиликатов, полученных при температурах 210, 230 и 250 °С (Рисунок 4.9), присутствуют все полосы поглощения, характерные для ситинакита. Полосы при 3230 и 3450  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям молекулы воды, а полоса 1630  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям. Полосы поглощения в характеристической области от 400 до 1000  $\text{см}^{-1}$  (460, 570, 778, 900, 970) являются колебаниями связей Si–O, Ti–O, Ti–O–Ti, Si–O–Si, Ti–O–Si. В частности, 460  $\text{см}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям Si–O–Si [140, 141, 142], а 778  $\text{см}^{-1}$  к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO<sub>4</sub> [143]. Полосы поглощения с максимумами при 900 и 970  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям немостиковых связей Si–O в различных силикатных группировках (Si–OH, Si–O–Ti, Si–O). Полоса с максимумом при 575  $\text{см}^{-1}$  отнесена к валентным Ti–O–Ti колебаниям [144]. Слабые полосы при 1400, 2858, 2931  $\text{см}^{-1}$  отвечают деформационным и валентным колебаниям NH<sub>4</sub><sup>+</sup> группы. Сохранение данных полос в спектрах ситинакита связано с неполной отмывкой гидратированного осадка, осаждение которого проводилось аммиаком. Интенсивные пики данной группы полос наблюдаются также и в спектре исходного прекурсора. Отсутствие полос поглощения, отвечающих исходному прекурсор (955, 1068, 1125  $\text{см}^{-1}$ ), подтверждает кристаллизацию новой фазы ситинакита. Также можно наблюдать, что при снижении температуры синтеза происходит уширение характеристических полос поглощения ситинакита (400–1000  $\text{см}^{-1}$ ), что связано с изменением размерных характеристик формирующегося титаносиликата.



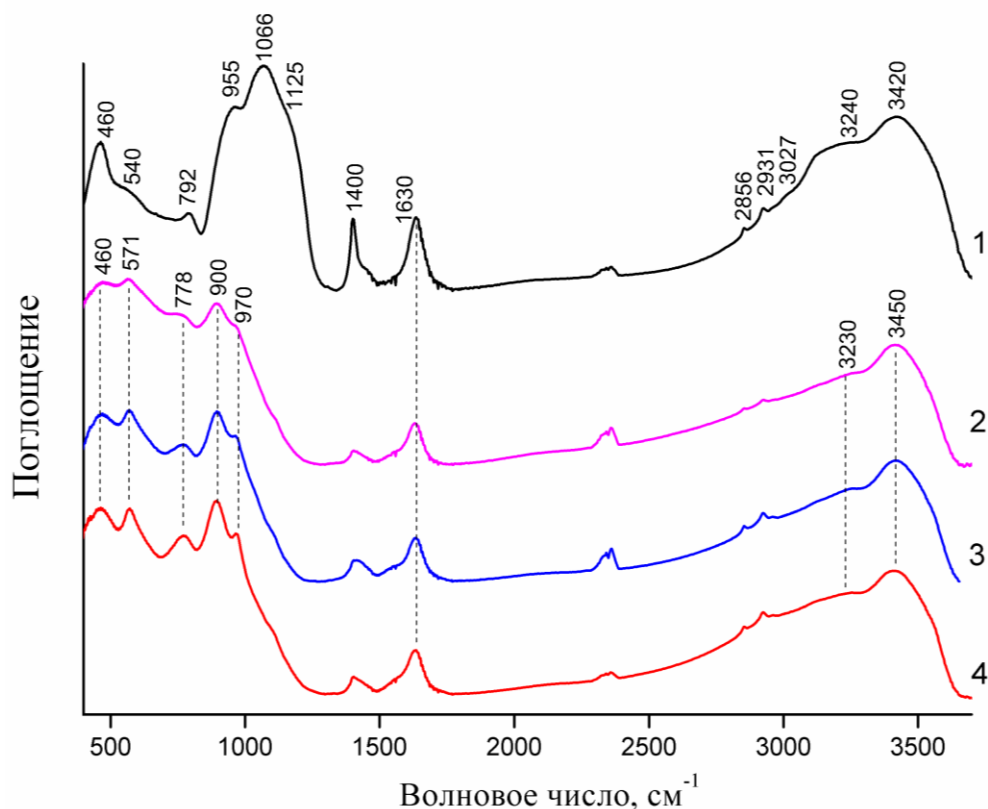


Рисунок 4.9 – Инфракрасные спектры исходного прекурсора (1) и ситинакита, полученного в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> при 210, 230, 250 °С

Установлено, что повышение температуры синтеза до 250 °С и увеличение концентрации минерализатора до 2 моль/дм<sup>3</sup> приводит к формированию более однородных по размеру кристаллов, отсутствуют рыхлые частицы на поверхности кристаллов (Рисунок 4.10, 4.11). Морфология порошков, полученных при 210 и 230 °С, представлена вторичными агрегатами, сформированными при сушке синтезированного продукта. При более детальном рассмотрении морфологических особенностей порошка полученного при 230 °С и  $c(\text{NaOH}) = 2$  моль/дм<sup>3</sup> можно обнаружить, что агрегаты представляют из себя слипшиеся мелкие частички пластинчатой и кубоподобной формы (Рисунок 4.12).

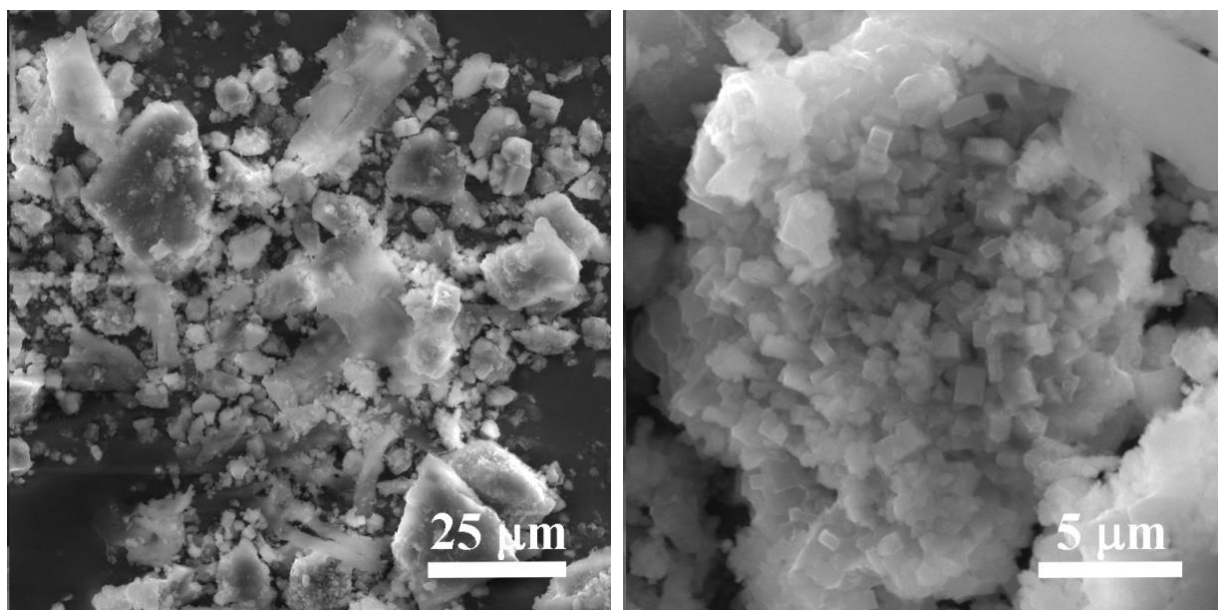


Рисунок 4.10 – Морфология ситинакита, полученного гидротермальным методом в растворе NaOH с концентрацией 1.5 моль/дм<sup>3</sup> при 250 °С. СЭМ – изображение, режим вторичных электронов

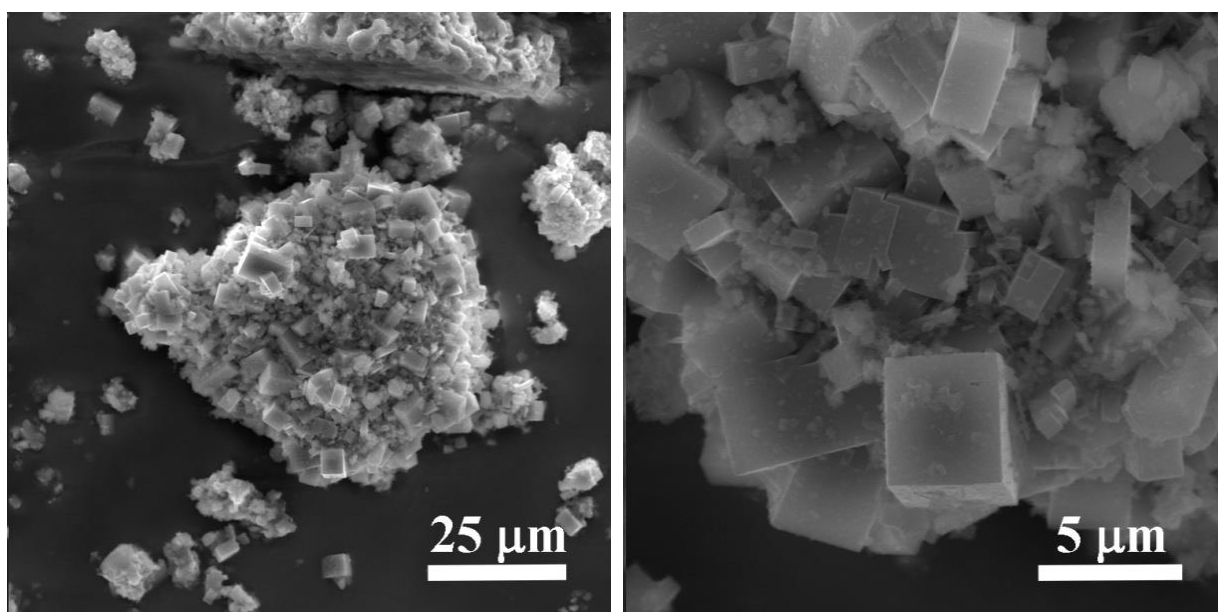


Рисунок 4.11 – Морфология ситинакита, полученного гидротермальным методом в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> при 250 °С СЭМ – изображение, режим вторичных электронов

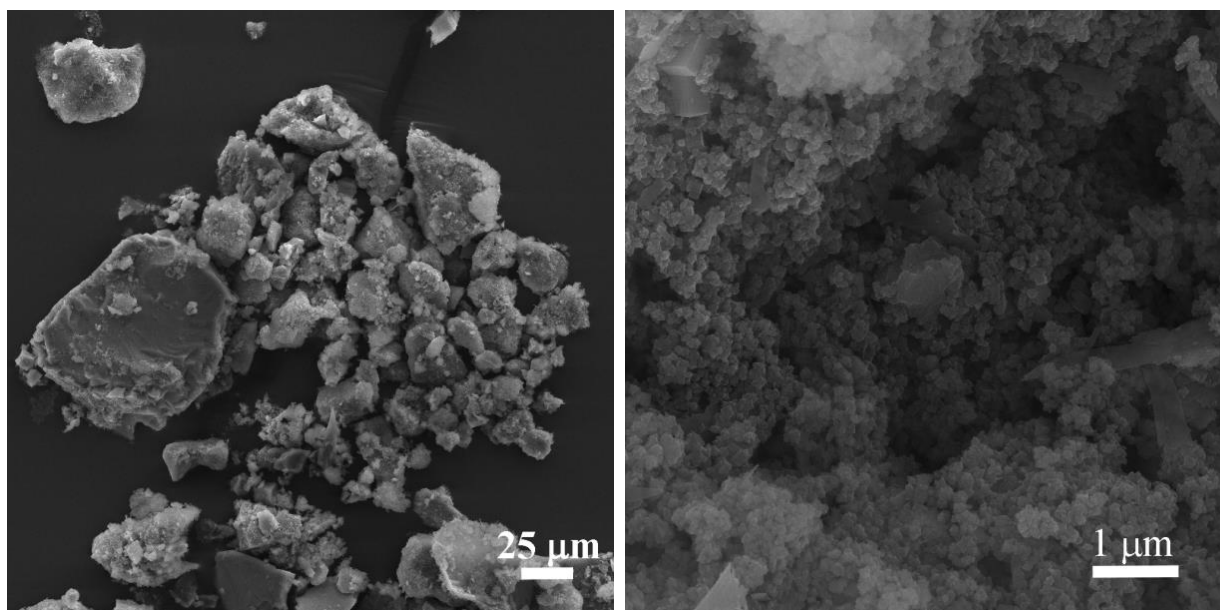


Рисунок 4.12 – Морфология ситинакита, полученного гидротермальным методом в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> при 230 °С. СЭМ – изображение, режим вторичных электронов

Для увеличения степени кристалличности продуктов, получаемых при температурах 210 и 230 °С, продолжительность синтеза была увеличена до 24 и 36 часов. Для нивелирования влияния минерализатора концентрация щелочи составляла 1.5 М. На представленных рентгенографических данных (Рисунок 4.13) видно, что увеличение времени синтеза до 24 ч, при 210 °С, способствует увеличению кристалличности титаносиликата. При этом увеличение времени синтеза до 36 часов приводит к формированию фазы паранатисита. При температуре 230°С увеличение времени синтеза до 24 часов приводит к более раннему формированию фазы паранатисита, на дифрактограмме наблюдается небольшое смещение рефлексов при большем угле. При 36-часовом синтезе фаза паранатисита преобладает (Рисунок 4.14).

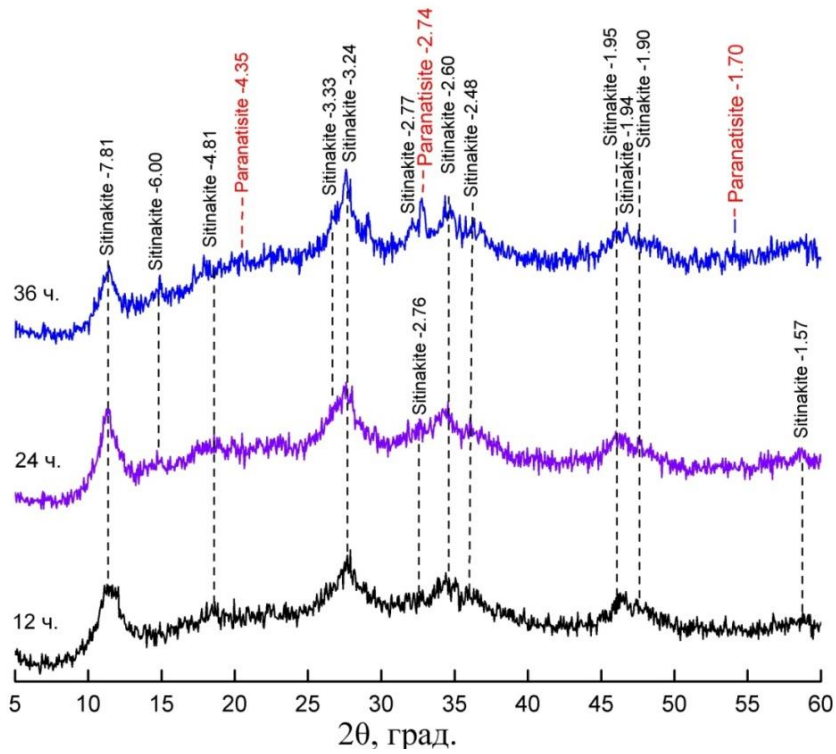


Рисунок 4.13 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных в  $1.5 \text{ моль/дм}^3$  в растворе NaOH при изотермической выдержке в  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  при 12, 24, 36 ч

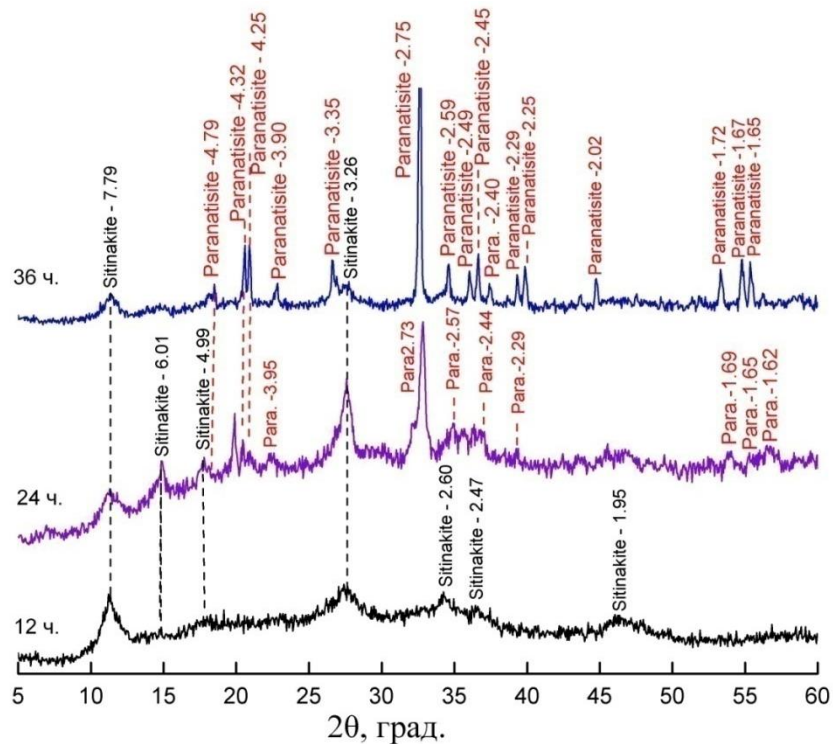


Рисунок 4.14 – Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных в  $1.5 \text{ моль/дм}^3$  в растворе NaOH при изотермической выдержке в  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  при 12, 24, 36 ч

## ГЛАВА 5 МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ТИТАНОСИЛИКАТА СО СТРУКТУРОЙ НАТИСИТА

Натисит, в отличие от других титаносиликатов, обладает проводимостью по ионам  $\text{Na}^+$  и перспективен для получения функциональной высокотехнологичной керамики с суперионной проводимостью [145, 146]. Изучение морфологии поверхности отдельных структурных единиц, спеканием которых получается такая керамика, является важной задачей. В главе 4 описан процесс получения титаносиликата со структурой натисита в виде хорошо сформированных кристаллических двойников типа «крест». По полученным данным беспримесная фаза натисита формируется в 2 моль/дм<sup>3</sup> растворе щелочи при 250 °С и продолжительности синтеза 12 ч (мольное отношение основных компонентов в прекурсор  $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 1:3$ ). В щелочной среде с концентрацией 1.5 моль/дм<sup>3</sup> при прочих равных условиях кроме основной фазы натисита присутствует фаза паранатисита. В данной главе представлены результаты морфологического изучения структурных трансформаций паранатисита в натисит при варьировании времени синтеза: при 6, 12, 24 ч. Гидротермальный синтез проводили в соответствии с методикой, описанной в главе 3.

### Титаносиликат, полученный при синтезе в течение 6 ч.

По данным РФА (Рисунок 5.1) образец представлен фазой паранатисита [137]. По данным СЭМ, в основной массе образец представлен слипшимися частицами неопределенной формы (Рисунок 5.2 а).

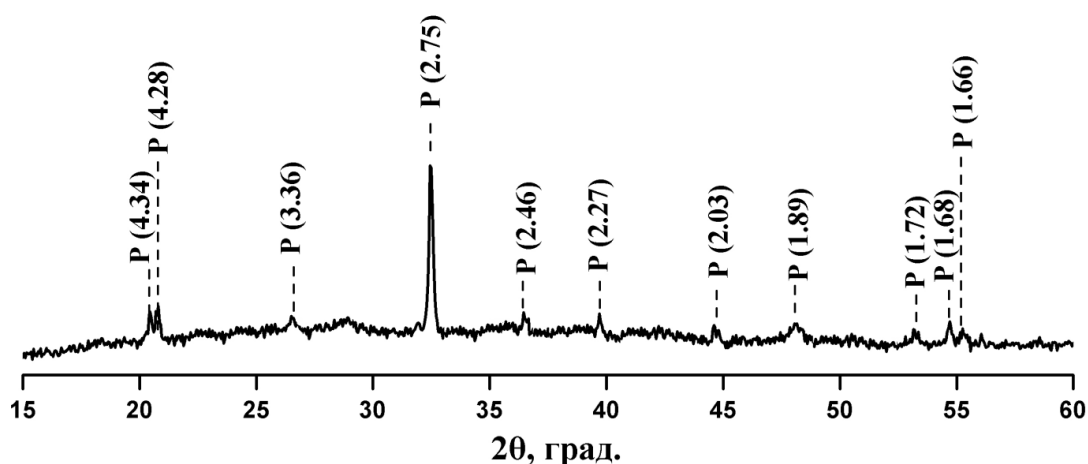


Рисунок 5.1 – Рентгеновская дифрактограмма титаносиликата, синтезированного в течение 6 ч (P – паранатисит)

При сканировании образца с большим разрешением, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), участков с совершенными очертаниями также не обнаружилось.

Иногда встречались лишь фрагменты плоских слоев – реликтовых граней пинакоида (Рисунок 5.2 б). Плоские участки имеют наноразмерную шероховатость, характерный размер которой 35 – 50 нм. На этих же гранях обнаружены ступени роста, высота самых тонких из них составляет 6 нм, а самых крупных – до 125 нм (Рисунок 5.3). Для данного вещества с параметрами элементарной ячейки  $a=6.5\text{\AA}$ ,  $c=5.07\text{\AA}$ , они являются макроступенями. Тенденция к макроступенчатому росту свидетельствует о быстрой кристаллизации в условиях высокого пересыщения. Значительная часть образца покрыта агрегатами, не имеющими четкой кристаллографической формы (Рисунок 5.2). Хорошо видно, что их осаждение произошло позже, чем образовались ступени роста. Таким образом, образование кристаллов происходило в процессе выдержки заготовки при постоянной температуре, однако, выдержка в данном случае производилась в течение недостаточно продолжительного времени и вещество не успевало полностью перейти из раствора в кристаллическую форму. Это привело к тому, что при резком охлаждении его избыток выпал в виде подобных агрегатов.

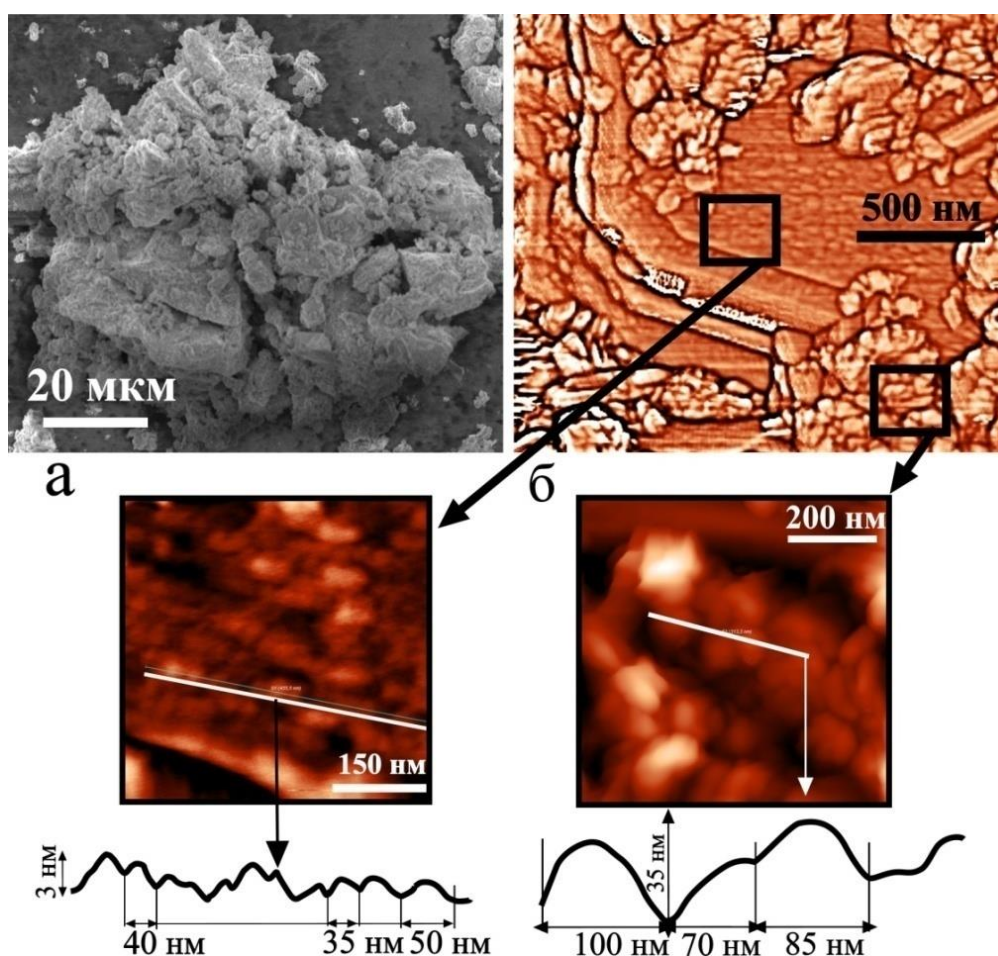


Рисунок 5.2 – Микрофотография титаносиликата, синтезированного в течение 6 ч (а) и АСМ-изображение поверхности реликтовой грани пинакоида (б). Ниже представлен нанорельеф участков грани

### Титаносиликат, полученный при синтезе в течение 12 ч

Титаносиликат, полученный синтезом в течение 12 ч, по данным рентгенофазового анализа содержит фазы натисита и паранатисита (Рисунок 5.3). Необходимо отметить, что самая интенсивная линия, фиксирующаяся на дифрактограмме, с межплоскостным расстоянием 2.738 отнесена к фазе натисита. Присутствие сильного рефлекса паранатисита ( $hkl-221$ ) с межплоскостным расстоянием 2.748 [134] можно наблюдать в виде небольшого расщепления и уширения линии натисита. На СЭМ-изображениях (Рисунок 6.4) частицы полученного титаносиликата представлены в виде разнонаправленных сростков кристаллов, размер которых варьируется от 20 до 25 мкм.

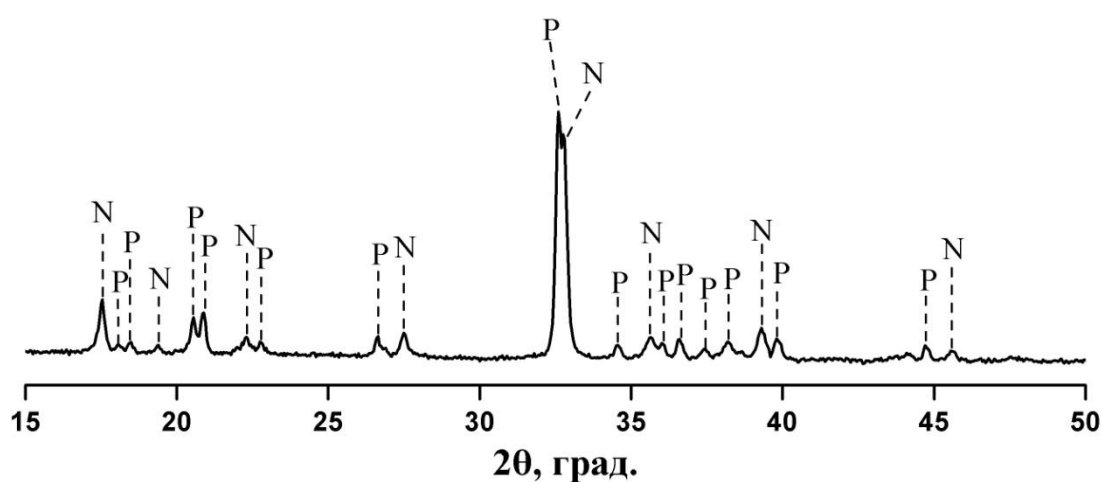


Рисунок 5.3 – Рентгеновская дифрактограмма титаносиликата, синтезированного в течение 12 ч (P – паранатисит, N – натисит)

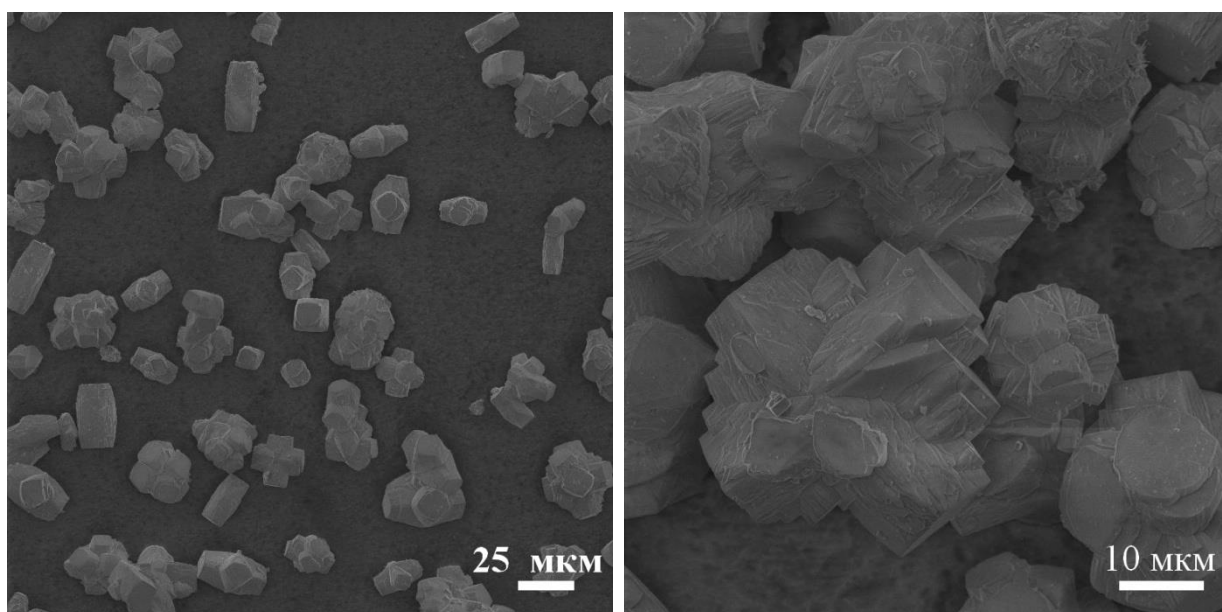


Рисунок 5.4 – Морфология титаносиликата синтезированного в течение 12 ч. СЭМ-изображение, режим вторичных электронов

На изображениях АСМ видно, что отдельные частицы представляют собой сростки кристаллов, каждый из которых имеет размер от двух до семи и больше микрометров (Рисунок 5.5). Кристаллы срослись грубо, на протяжении образца имеется достаточно большой для АСМ перепад по высоте. Грань пинакоида, обращенная кверху, имеет форму, близкую к гексагональной, характеризуется большой шероховатостью и имеет больше твердых включений по сравнению с другими гранями. Таким образом, она имела малую скорость роста. Ступени на краях пинакоида имеют высоту почти 200 нм.

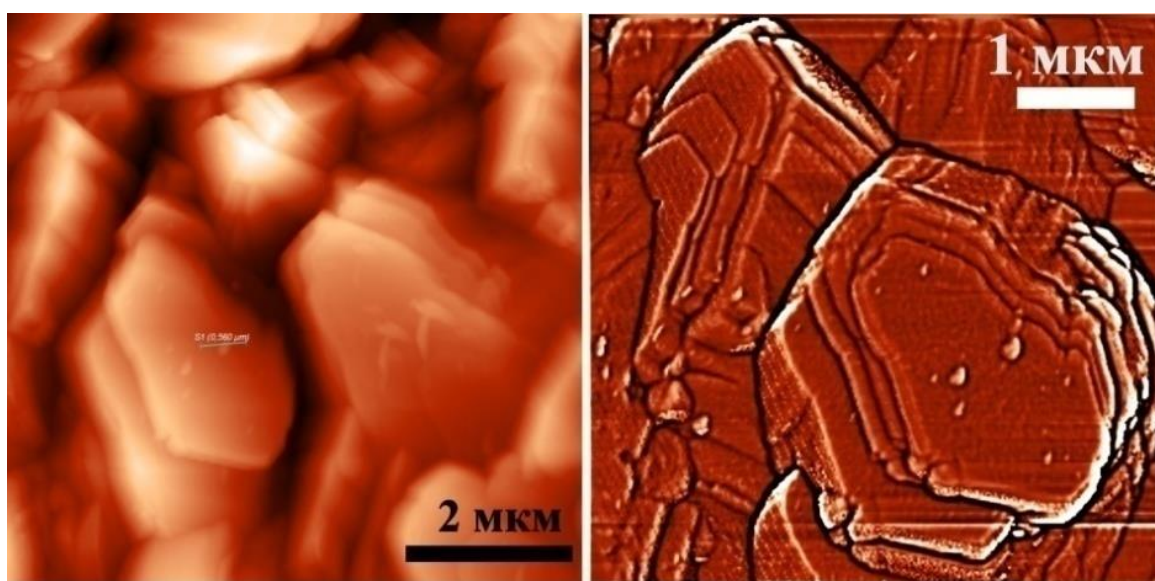


Рисунок 5.5 – АСМ-изображение поверхности титаносиликата синтезированного в течение 12 ч

На всех гранях присутствуют твердые, возможно, гетерофазные включения на поверхности кристаллов, размером от нескольких десятков нанометров до 0.5 мкм. Поперечный разрез одного из таких включений приведен на рисунке 5.6. Оно имеет вытянутую форму шириной около 150 нм. Включение возвышается над основной поверхностью на 250 нм, однако, видно, что оно наполовину захвачено растущей гранью.



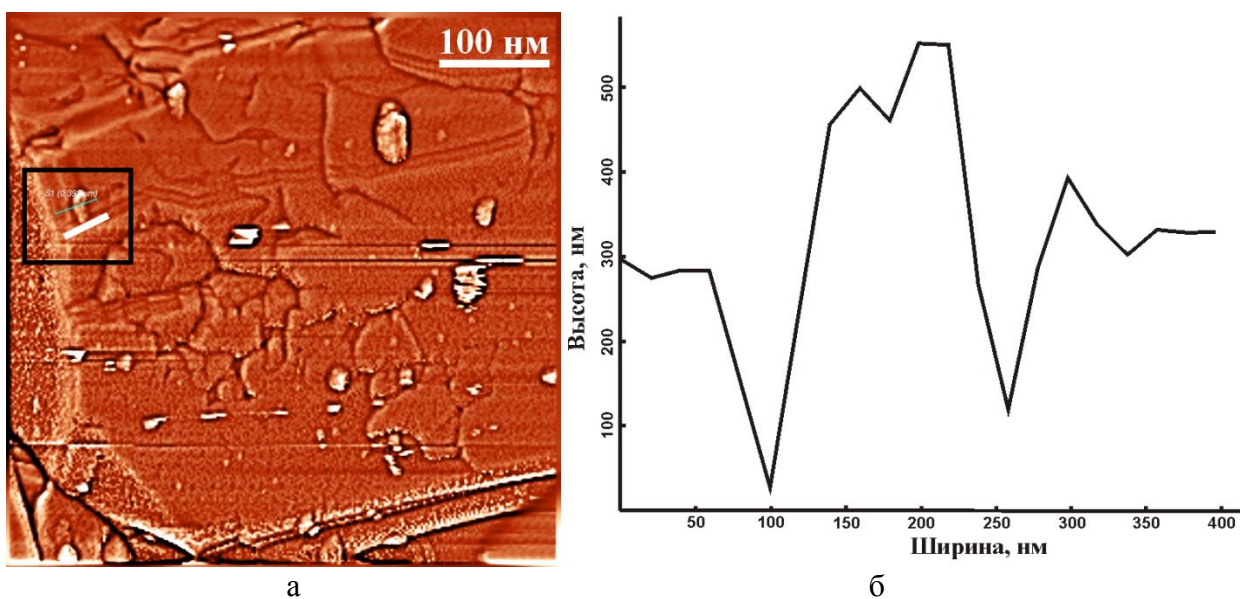


Рисунок 5.6 – АСМ-изображение твердого включения на поверхности титаносиликата, синтезированного в течение 12 ч (а) и профиль (б).

Включения диаметром меньше 100 нм имеют более изометричную форму (Рисунок 5.7). Некоторые из них «обтекаются» ступенями роста, высота ступени составляет около 40 нм, указывая, таким образом, на то, что осаждение твердых частиц примеси произошло еще во время роста кристаллов и послужило препятствием для распространения ступеней.

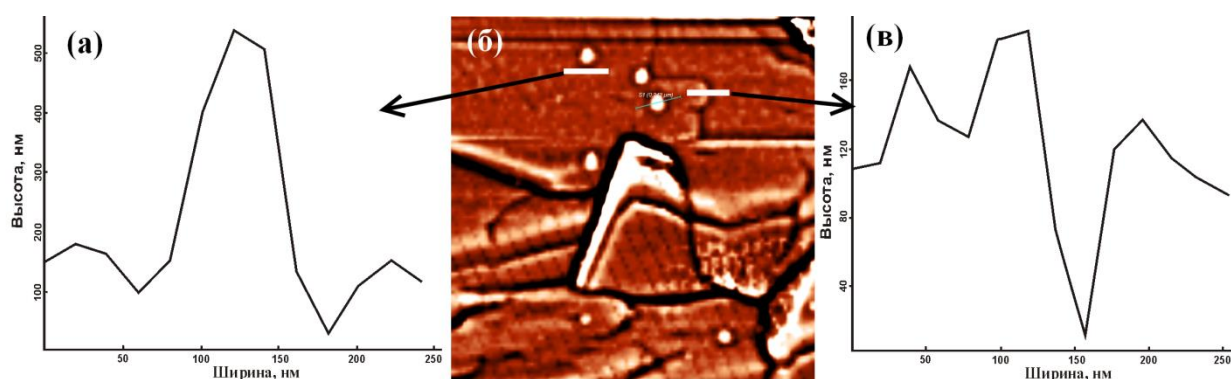


Рисунок 5.7 – АСМ-изображение поверхности образца (б), рельеф включения (а) и ступени роста (в)

Особый интерес вызывает плоский участок – грань пинакоида, рост которой практически остановился в какой-то момент из-за отсутствия дислокаций (Рисунок 5.8). Однако, все еще существенное пересыщение привело к тому, что вещество откладывалось

посредством нормального механизма, образуя двумерные (плоские) и трехмерные (объемные) зародыши. В результате грань выглядит пористой, хотя таковой не является.

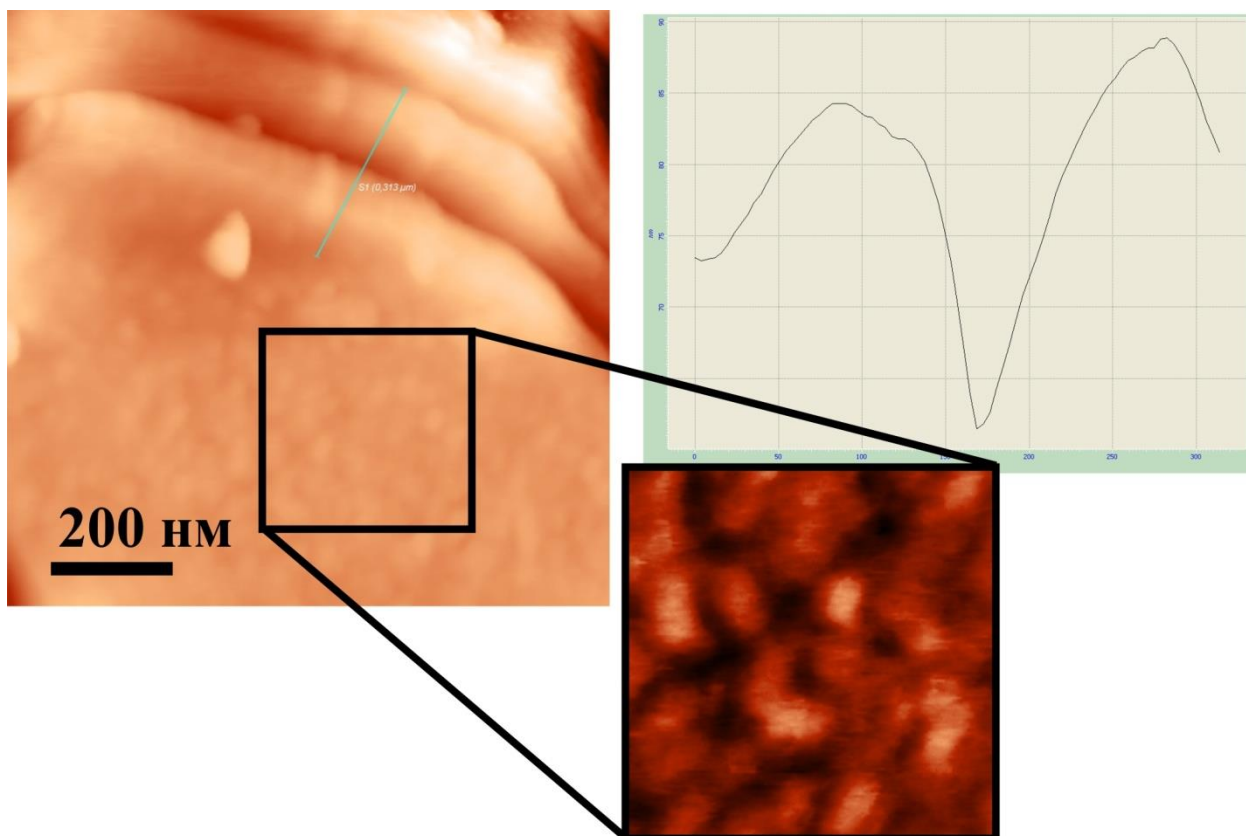


Рисунок 5.8 – АСМ-изображение края кристалла, грань пинакоида (образец, полученный при 12-часовом синтезе).

#### **Титаносиликат, полученный при синтезе в течение 24 ч**

Титаносиликат по данным РФА (Рисунок 5.9), представлен чистой фазой натисита, как и в случае, представленном в главе 3 (стр. 57), получен при увеличении щелочности раствора до 2 моль/дм<sup>3</sup>. Данный образец является самым интересным с точки зрения ростовых процессов (Рисунок 5.10.). Он сложен кристаллами, сrostками и двойниками четкой кристаллической формы, размер которых колеблется от 5 до 15 мкм, в нем почти совершенно отсутствуют агрегаты неясных очертаний.

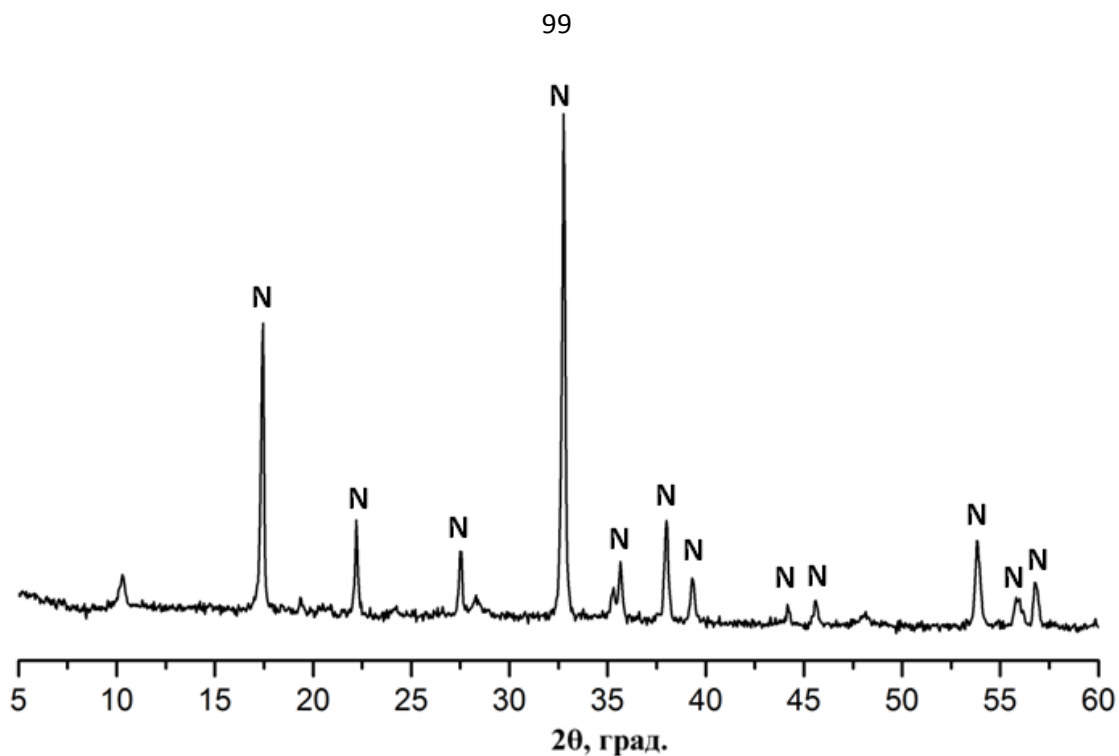


Рисунок 5.9 – Рентгеновская дифрактограмма титаносиликата, синтезированного в течение 24 ч

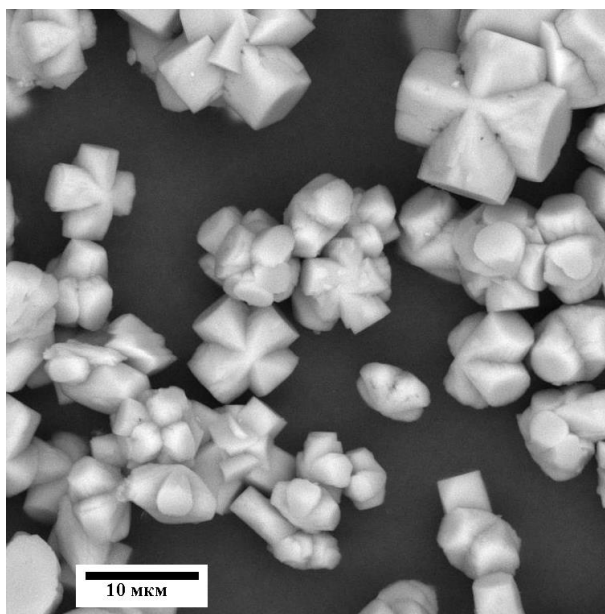


Рисунок 5.10 – Морфология частиц натисита, синтезированного в течение 24 ч. СЭМ-изображение, режим вторичных электронов

Все исходное вещество успело полностью перейти в кристаллическую форму, потому что данный образец имеет самое большое время «выдержки» (Рисунок 5.11). Благодаря наиболее долгому и качественному выращиванию кристаллов в данном эксперименте, стало возможным наблюдать интересные морфологические следствия роста кристаллов в наноразмерном масштабе (Рисунок 5.12). Стрелками на рисунке 5.12 показаны изгиб ростовой ступени на препятствии, которым является твердое включение диаметром

около 50 нм (а) и место сочленения кристаллов в двойнике (б). На рисунке 5.13. демонстрируется место выхода винтовой дислокации на грань пинакоида, из которого берет начало ростовая ступень высотой в несколько нанометров (а) и двойниковый шов (б).

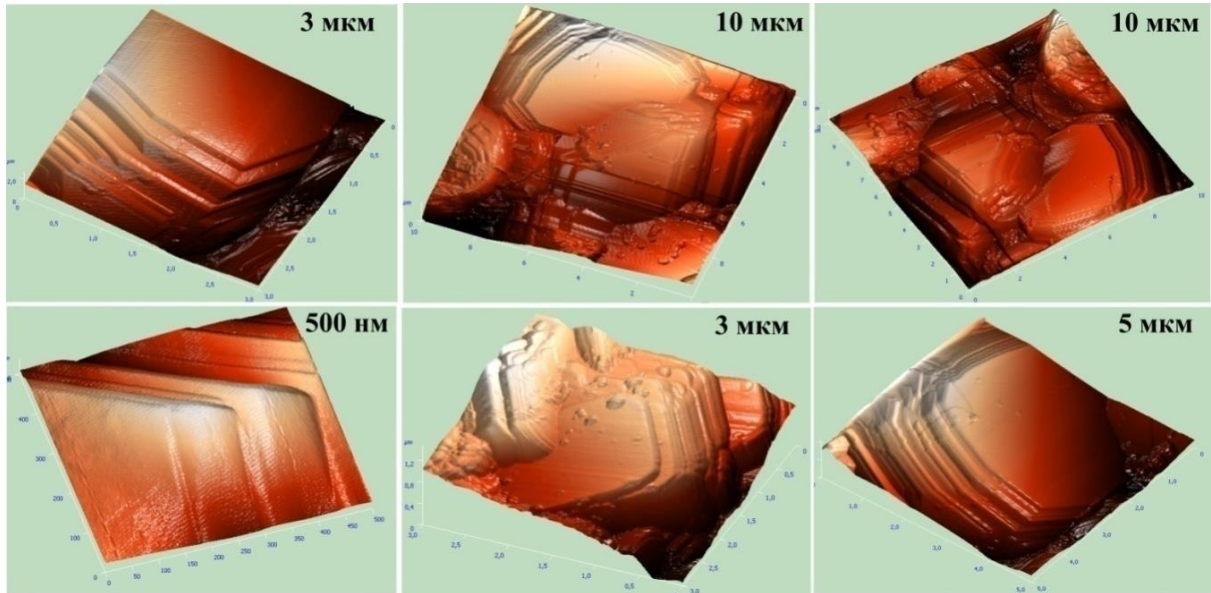


Рисунок 5.11 – АСМ-изображения кристаллов натисита

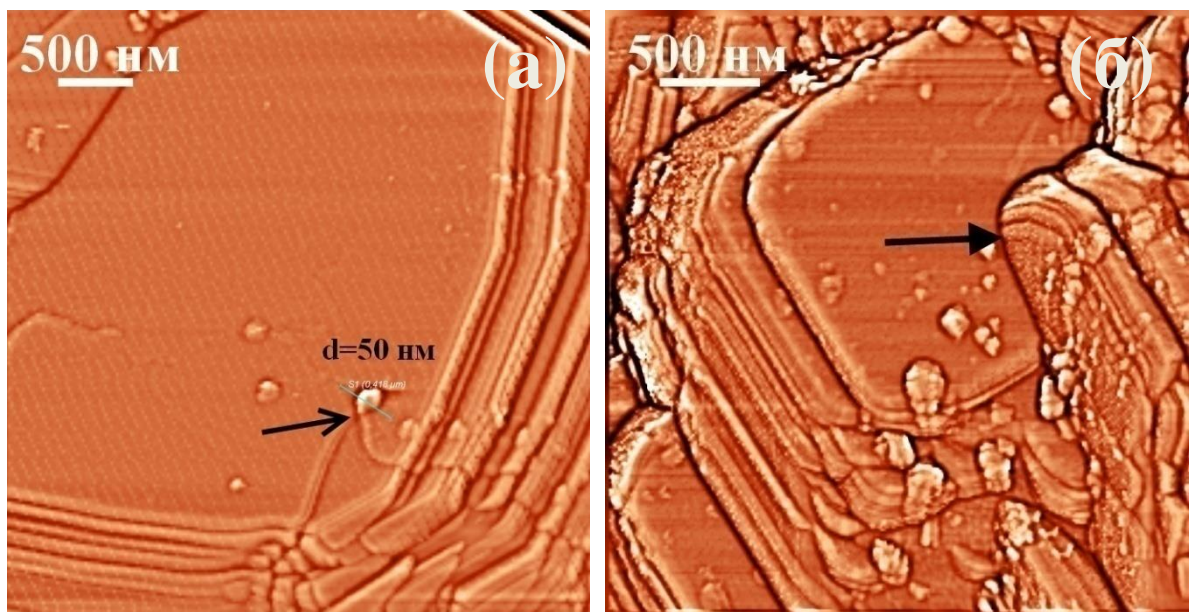


Рисунок 5.12 – Кристалл натисита: АСМ – изображение изгиба ростовой ступени на препятствии (а); сочленение кристаллов в двойнике (б)

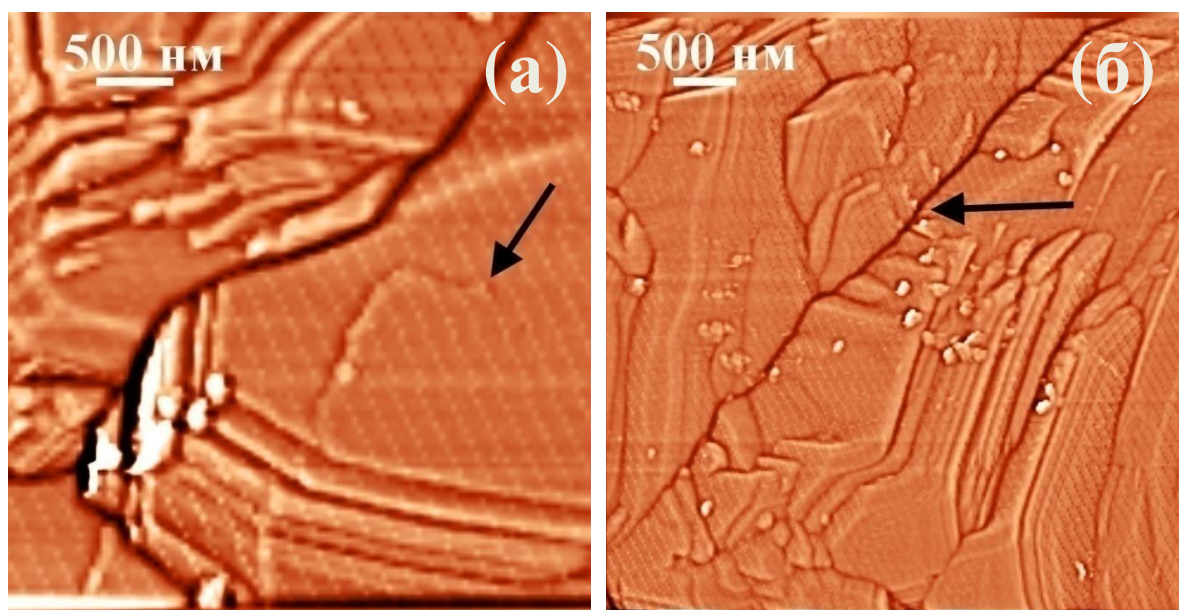


Рисунок 5.13 – АСМ – изображение места выхода винтовой дислокации на грань пинакоида и испускаемая дислокационным источником ростовая ступень (а); двойниковый шов (б)

В результате проведенных экспериментов показано, что с увеличением времени синтеза от 6 до 24 ч происходит формирование фазы натисита через фазу паранатисита. Ярко выраженный слоистый характер кристаллической структуры натисита обуславливает высокую спайность в одном направлении и дает возможность для образования двойников типа «крест». Часто начало срастания (расщепления) приурочено к зоне скопления твердых и газовой-жидких включений, свидетельствующих о резком увеличении пересыщения. Данные атомно-силовой микроскопии образцов натисита свидетельствуют о том, что во всех описанных выше экспериментах, формирование двойников происходило на начальном этапе. При выдержке 6 ч, не все вещество закристаллизовалось, его избыток выпал в виде глобулоподобных агрегатов, которые по данным РФА представляют фазу паранатисита. С помощью АСМ показано, что данные образцы являются шероховатыми не только в микро-, но и в наноразмерном масштабе. Возможно, эти порошки найдут свое применение в качестве сорбентов, как имеющие наибольшую площадь поверхности слагающих частиц.

В эксперименте с выдержкой 24 ч практически все исходное вещество успело полностью перейти в кристаллическую форму (натисит). В результате получились четкие крестообразные двойники прораствания. На гранях кристаллов такого порошка меньше всего твердых включений и шероховатости в наноразмерном масштабе. Керамика, полученная спеканием таких частиц, должна обладать наиболее высокими ионпроводящими свойствами.

## ГЛАВА 6. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

В главе представлены результаты исследования сорбционных свойств синтетического ситинакита в отношении к стабильным катионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , а также по извлечению ряда природных радионуклидов U, Ra, Th из водных растворов. Выбор данной кристаллической структуры в качестве тестовой для сорбционных процессов обусловлен перспективностью использования титаносиликатов с каркасной структурой в качестве многократно регенерируемого и недорогого сорбента радиоактивных изотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

### 6.1 Общая характеристика синтезированного титаносиликата

Ситинакит получен в процессе гидротермального автоклавного синтеза, с применением в качестве темплата гидратированного осадка, содержащего: 45 %  $\text{SiO}_2$ , 50 %  $\text{TiO}_2$  и 5 % примесей (Fe, Al, K, Ca, F). Соотношение компонентов для направленного синтеза: 1  $\text{TiO}_2$  – 1.2  $\text{SiO}_2$  – 5.98  $\text{Na}_2\text{O}$  – 657.7  $\text{H}_2\text{O}$ . Гидротермальную обработку осуществляли в течение 12 ч (при 250 °C). Полученный продукт промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при 103 °C до постоянной массы. Синтезированный образец представлен хорошо сформированными кубовидными и короткопризматическими кристаллами размером 0.1–3 мкм (Рисунок 6.1 а – б). Рентгенограмма образца (Рисунок 6.2) соответствует природному минералу ситинакиту. Поровая система состоит из узких каналов, параллельных оси *c*. Катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а также молекулы воды статически заполняют позиции в каналах. По данным сорбции–десорбции азота образец обладает невысокой удельной поверхностью (79  $\text{m}^2/\text{г}$ ), объем пор 0.08  $\text{cm}^3/\text{г}$ , объем микропор 0.027  $\text{cm}^3/\text{г}$ , средний радиус пор 2.2 нм (Рисунок 6.1 г).

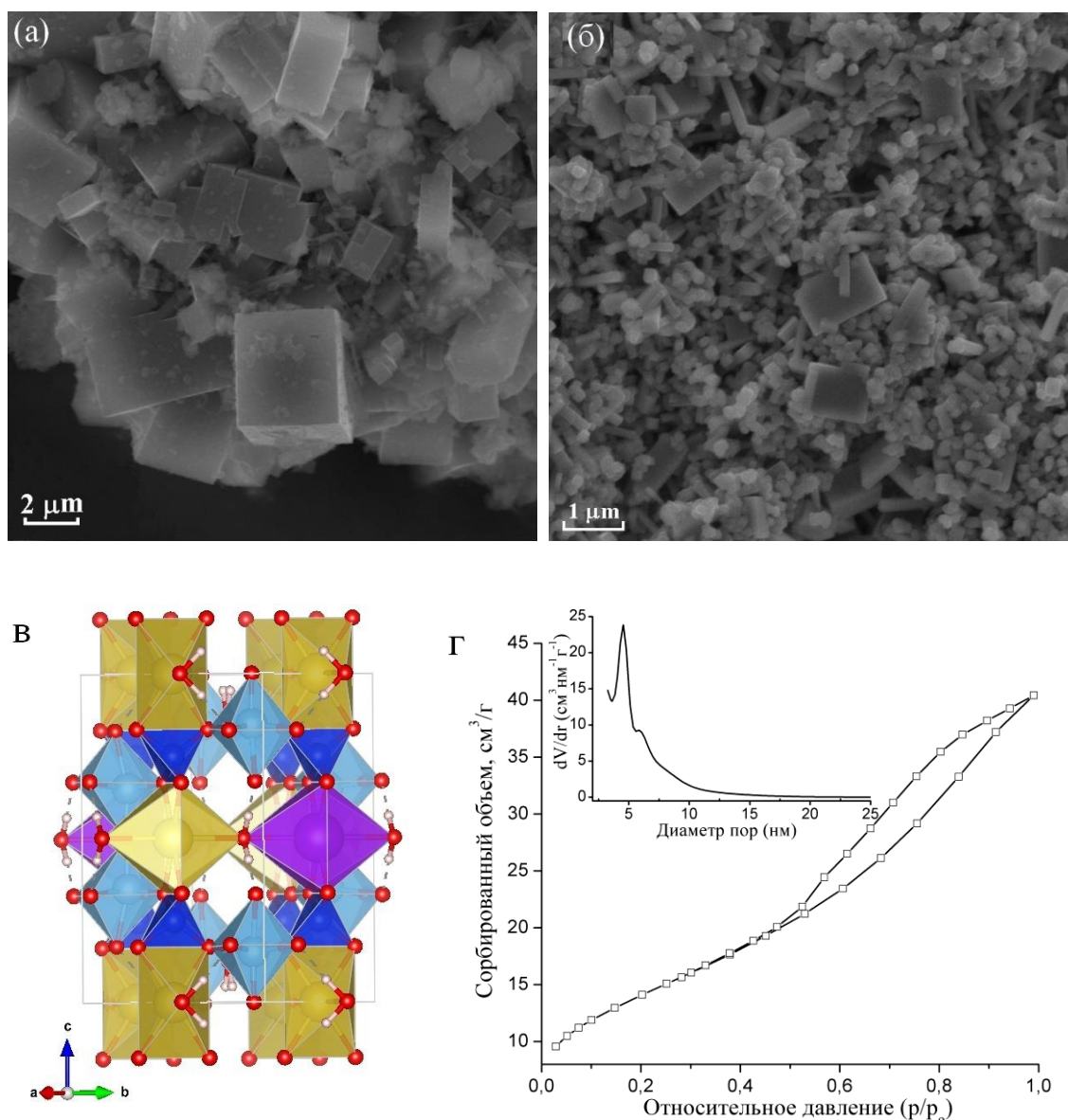


Рисунок 6.1 – СЕМ - изображение порошка ситинакита (а, б); кристаллическая структура ситинакита (в); изотерма сорбции азота и распределение пор по размерам (г)

Термогравиметрический анализ до 1000 °С показал, что общая потеря массы составляет 14.8 % (р Рисунок 6.2). При нагревании до 175 °С в первую очередь удаляется физически адсорбированная вода, 4.2 %. Дальнейшее увеличение температуры до 300 °С приводит к удалению гидратной воды, связанной со способными к обмену катионами, 7 %. На дифрактограммах образцов, прокаленных при температурах 200 и 300 °С в течение часа, значительных изменений не происходит, незначительно снижается интенсивность основных рефлексов (Рисунок 6.2). Уменьшение массы образца на 3.6 % в интервале от 300 до 1000 °С связано с необратимой потерей структурной воды, приводящей к разрушению решетки ситинакита и прочной фиксации катионов  $\text{Na}^+$  внутри каркаса. На рентгенограмме

образца, прокаленного при температуре 600 °С, рефлексы отсутствуют, происходит его аморфизация (Рисунок 6.2). Экзотермический пик при 650 °С на кривой ДТА соответствует кристаллизации новой фазы; на рентгенограмме диагностированы рефлексы с  $d$  (Å) 3.63; 3.03; 2.71; 2.04; 1.95; 1.58, соответствующие фрейденбергиту (структурная формула  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ ). Низкая степень кристалличности образца, даже при прокаливании при 650 и 700 °С, объясняется коротким временем изотермической экспозиции.

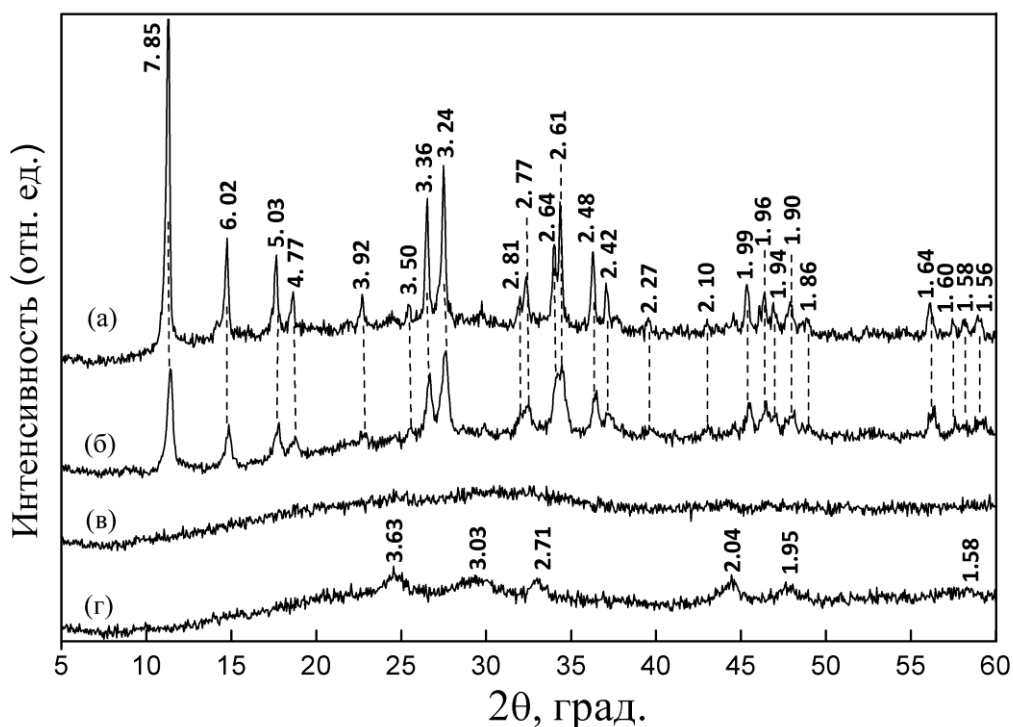


Рисунок 6.2 – Рентгеновские дифрактограммы ситинакита: а – исходный образец; б – образец, прокаленный при 300°С; в – образец, прокаленный при 600 °С; г – образец, прокаленный при 700 °С



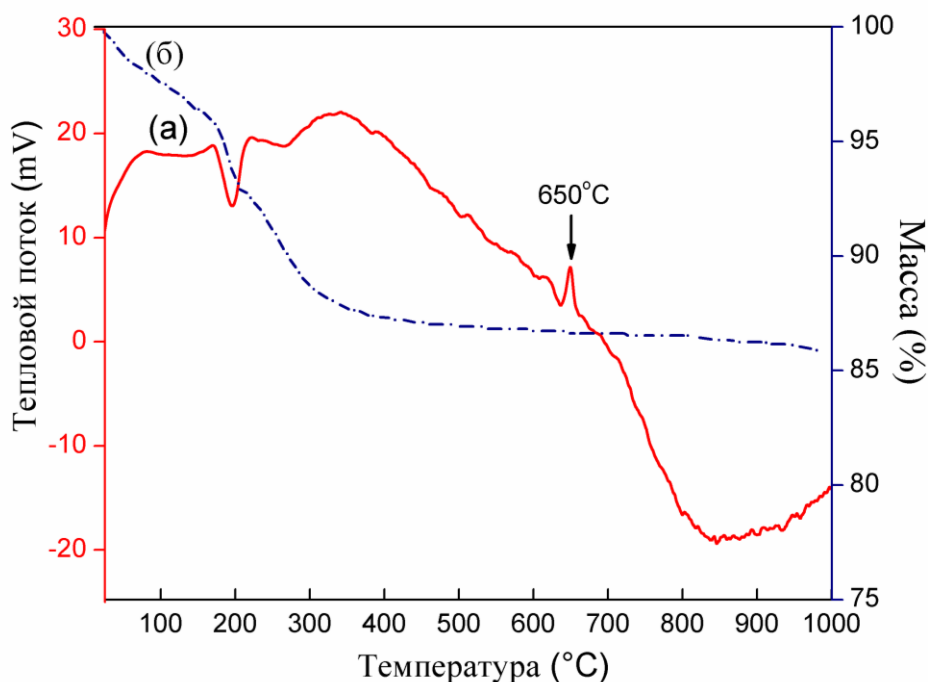


Рисунок 6.3 – Кривые ДТА (а) и ТГ (б) ситинакита

Устойчивость образца к термическому воздействию (до 300 °С) без разрушения кристаллической структуры является благоприятным фактором, позволяющим эффективно использовать ионообменные свойства ситинакита при работе в жестких условиях. К таковым, например, относится отработанное ядерное топливо, температура в отдельных слоях которого повышается до 130 °С [147]. В работе [71] отмечено, что у природного ситинакита при сравнительно высоких температурах (100–150 °С) способность к катионному обмену усиливается. Перекристаллизация титаносиликата в безводный титанат является благоприятным фактором, так как метод иммобилизации радионуклидов в составе кристаллических (керамических) матриц рассматривается специалистами как наиболее перспективный подход при переработке облученного топлива в замкнутом топливном цикле [148].

## 6.2 Эффективность сорбции катионов $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ на титаносиликате

### *Влияние pH раствора и механизм адсорбции*

Проведенные эксперименты по сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  (при 20 °С, 24 ч) в интервале pH от 2 до 8, показали увеличение сорбционной емкости при переходе от кислой среды в щелочную, что свидетельствует о слабокислотном характере ситинакита как сорбента (Таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Влияние pH на сорбционные свойства титаносиликата

(масса сорбента 0.02 г, объем раствора 0.01 дм<sup>3</sup>, С<sub>0</sub> 50 мг/ дм<sup>3</sup>, рН регулировали NH<sub>4</sub>OH и HCl.)

рН раствора	Равновесная концентрация Sr <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Сорбционная емкость		Количество десорбированного Na <sup>+</sup> , моль(+)/г
		мг/г	ммоль(+)/г/	
2.01 ± 0.05	47.4	1.30	0.03	~2.90
4.00 ± 0.05	45.9	2.05	0.05	~2.76
6.05 ± 0.05	23.7	13.15	0.30	~2.13
8.03 ± 0.05	16.7	16.65	0.38	~1.22

Дзета-потенциал и рН изоэлектрической точки измеряли на приборе Zetasizer Nano ZS technique (Malvern Instruments Ltd). Измерения проводились в присутствии фонового электролита (0,001 М NaCl) в интервале рН от 2 до 10 с шагом 1 (масса образца 0.005 г, объем раствора 10 мл). Измерение поверхностного заряда титаносиликата (Рисунок 6.4) показало, что частицы в интервале  $2 \leq \text{pH} \leq 2.7$  имеют положительный заряд. В силу того, что заряд ситинакита и Sr<sup>2+</sup> в этих условиях одноименный, между ними действуют силы электростатического отталкивания. В интервале  $2.7 \leq \text{pH} \leq 10$  поверхность заряжена отрицательно и скомпенсирована противоионами - катионами Na<sup>+</sup>. При рН > 2.7 (значение рН изоэлектрической точки) катионы натрия, входящие в структуру ситинакита, при контакте с раствором могут десорбироваться с поверхности и замещаться на другие ионы того же знака, в частности, на катионы Sr<sup>2+</sup>. Это подтверждается определением концентрации натрия в растворе после установления сорбционного равновесия (таблица 6.1).

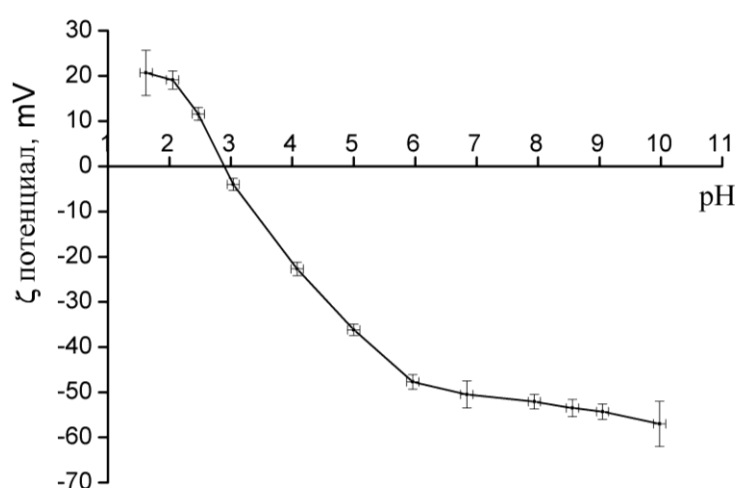


Рисунок 6.4 – Зависимость электрокинетического потенциала (ζ потенциала) поверхности частиц сорбента от рН раствора

Низкая сорбционная емкость титаносиликата в слабокислой среде ( $2.7 \leq \text{pH} \leq 5$ ) при отрицательном заряде поверхности может быть связана с конкурентным захватом свободных ионообменных мест противоионами  $\text{H}^+$  вследствие их более высокой концентрации в кислой среде, а также с разрушением каркаса титаносиликата.

Кислотостойкость титаносиликата была проверена с использованием раствора  $\text{HCl}$  (0.01, 0.1, 1.0 моль/дм<sup>3</sup>), время контакта фаз 24 ч. Рассчитанные по данным РФА параметры элементарной ячейки ситианакита (Таблица 6.2) указывают на то, что происходит сжатие кристаллической решетки, связанное с заменой крупных катионов ( $\text{Na}^+$ ) на мелкие ( $\text{H}^+$ ). Также были рассчитаны параметры ячейки титаносиликата после сорбции Sr и Ba при различной температуре (Таблица 6.2). Видно, что при замене катиона Na на катионы большего размера наблюдается обратный эффект – увеличение параметров решетки. Данный факт еще раз подтверждает, что наиболее вероятным механизмом протекания процесса сорбции на титаносиликате является ионный обмен.

Таблица 6.2 – Параметры ячейки титаносиликата

Образец	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
Природный ситианакит	7.819	7.819	12.099	739.7
Синтезированный	7.819±0.005	7.819±0.005	11.965±0.001	731.68±0.11
Ситианакит после 1MНCl	7.808±0.013	7.808±0.013	11.90±0.03	727.52±0.20
Ситианакит после сорбции Sr <sup>2+</sup> (20 °С)	7.842±0,008	7.842±0,008	11.942±0.001	734,29±0.18
Ситианакит после сорбции Sr <sup>2+</sup> (60 °С)	7.837±0.005	7.837±0.005	11.918±0.006	732.04±0.11
Ситианакит после сорбции Sr <sup>2+</sup> (100 °С)	7.844±0,001	7.844±0.001	11.924±0.002	733.54±0.16
Ситианакит после сорбции Ba <sup>2+</sup> (20 °С)	7.840±0,001	7.840±0,001	11.971±0.001	735.87±0.16
Ситианакит после сорбции Ba <sup>2+</sup> (60 °С)	7.855±0.003	7.855±0.003	11.869±0.002	732.30±0.16
Ситианакит после сорбции Ba <sup>2+</sup> (100 °С)	7.851±0,005	7.851±0,005	11.926±0.002	735.20±0.11

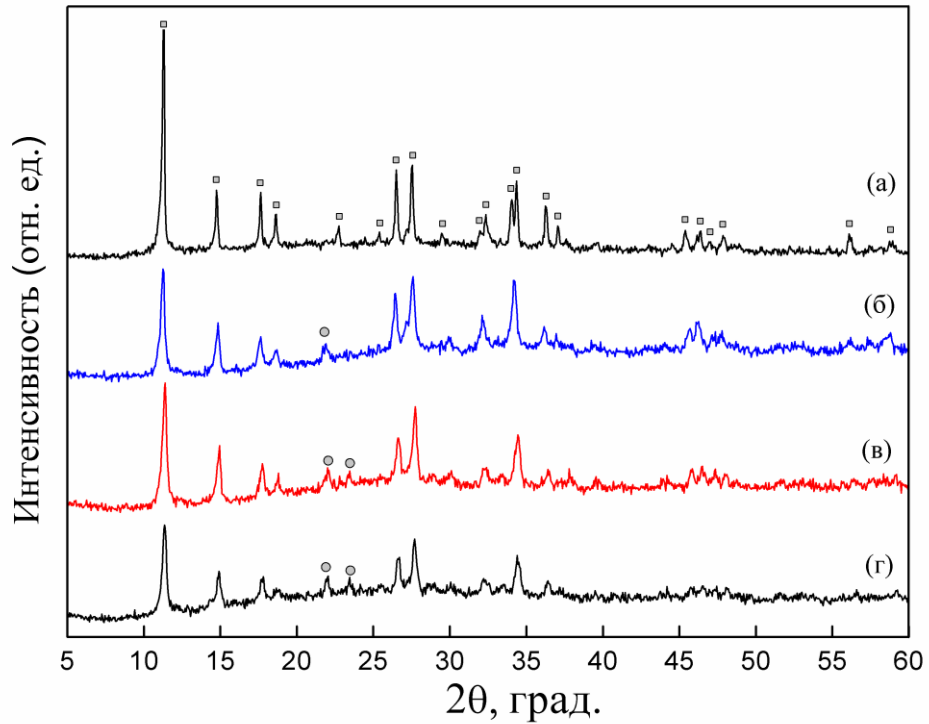


Рисунок 6.5 – Рентгеновские дифрактограммы стинакита после обработки HCl: а – исходный стинакит; б – 0.01 моль/дм<sup>3</sup>; в – 0.1 моль/дм<sup>3</sup>; г – 1 моль/дм<sup>3</sup>

#### Изотермы адсорбции Sr<sup>2+</sup>

Изотерма адсорбции, построенная при переменных концентрациях стронция, представлена на рисунке 6.6. Количество поглощенного стронция возрастает с увеличением его концентрации в исходном растворе, а максимум сорбционной емкости составляет 27.5 мг/г (0.64 ммоль(+)/г).

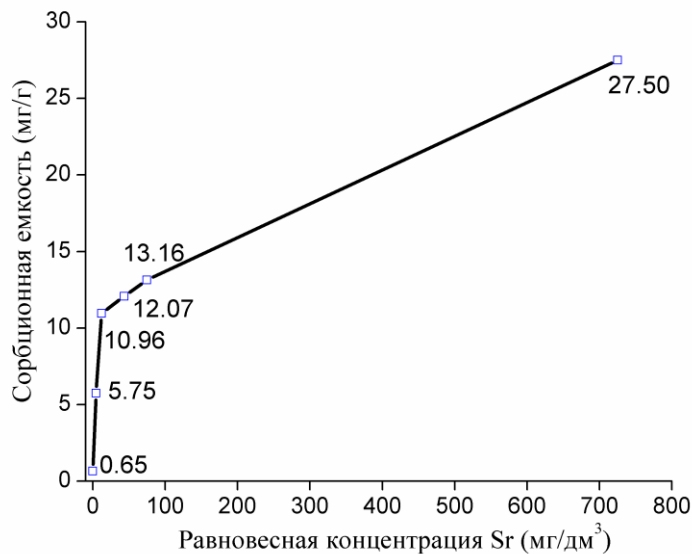


Рисунок 6.6 – Изотерма сорбции Sr<sup>2+</sup> стинакитом при pH = 6 (в присутствии NH<sub>4</sub>OH)

В таблице 6.3 приведены рассчитанные параметры и корреляционные коэффициенты уравнений моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе модели подходят хорошо. При этом значение  $R^2$  для уравнения Ленгмюра незначительно выше, чем для уравнения Фрейндлиха, что говорит о преобладании мономолекулярной адсорбции. Коэффициент  $n$  изотермы Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует об уменьшении энергии связи по мере заполнения поверхности.

Таблица 6.3 – Корреляционные коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
$q_m$ , мг/г	$K_L \cdot 10^{-3}$ дм <sup>3</sup> /мг	$R_2$	$n$	$K_F, (мг/г(дм^3/мг)^{1/n})$	$R_2$
29.42	21.4	0.9875	3.60	4.315	0.9123

*Влияние температуры на адсорбцию ионов стронция*

Влияние температуры на сорбцию ионов  $Sr^{2+}$  из водных растворов было исследовано при оптимальных значениях pH (Таблица 6.4) Согласно полученным результатам, с ростом температуры в диапазоне от 20 до 100 °С сорбционная емкость возрастает от 27 до 44 мг/г при pH = 6 и от 33 до 58 мг/г при pH = 8. Необходимо отметить, что при 100 °С не происходит падения величины сорбционной емкости, что еще раз подтверждает температурную стабильность титаносиликата.

Таблица 6.4 – Сорбционная емкость титаносиликата

по отношению к стронцию в зависимости от температуры

(pH регулировали  $NH_4OH$ , масса образца 0.02 г, объем раствора 0.005 дм<sup>3</sup>,  $C_0$  1000 мг/ дм<sup>3</sup>)

pH	T, °С	$C_p$ , мг/л	Сорбционная емкость		Количество десорбированного $Na^+$ , ммоль(+)/г
			мг/г	ммоль(+)/г	
6.03 ± 0.05	20	890	27.50	0.64	2.24
	60	850	37.50	0.86	2.21
	100	823	44.27	1.00	2.19
8.05 ± 0.05	20	867	33.25	0.76	1.41
	60	792	52.00	1.18	1.89
	100	767	58.25	1.34	2.13

Для уточнения механизма сорбции  $Sr^{2+}$  ситинакита изучены ИК–спектры исходного образца и образцов после сорбции при 20, 60 и 100 °С (pH=6). На ИК–спектрах исходного порошка (Рисунок 6.7.) присутствуют все полосы поглощения характерные для природного титаносиликата (ИК–спектры получены на приборе IR-Prestige 21 Shimadzu) [149]. В области валентных колебаний связи -ОН наблюдаются несколько полос поглощения с

максимумами при 3205, 3340, 3530  $\text{cm}^{-1}$ . Слабый максимум поглощения при 3530  $\text{cm}^{-1}$  связан с колебаниями связей Si – (OH) [150]. Полосы при 3205 и 3340  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям в молекуле воды, а полоса при 1630  $\text{cm}^{-1}$  – деформационным колебаниям. Слабый максимум поглощения при 1437  $\text{cm}^{-1}$  связан с деформационными колебаниями связей Si–(OH). В работе [140] отмечено, что полоса поглощения 1400–1450  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям групп OH– в вершинах кремнекислородных тетраэдров, является отличительной особенностью силикатов. Полосы поглощения в характеристической области от 400 до 1000  $\text{cm}^{-1}$  (430, 443, 471, 575, 778, 902, 970) являются колебаниями связей Si–O, Ti–O, Ti–O–Ti, Si–O–Si, Ti–O–Si. В частности, полосу в области 471  $\text{cm}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям Si–O–Si [140, 141, 142], а 778  $\text{cm}^{-1}$  к валентным симметричным колебаниям Si–O–Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO<sub>4</sub> [143]. Полосы поглощения с максимумами при 900 и 970  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям немоستيковых связей Si–O в различных силикатных группировках (Si–OH, Si–O–Ti, Si–O), 430  $\text{cm}^{-1}$  – деформационным колебаниям Si–O. Полоса с максимумом при 575  $\text{cm}^{-1}$  отнесена к валентным Ti–O–Ti колебаниям [144].

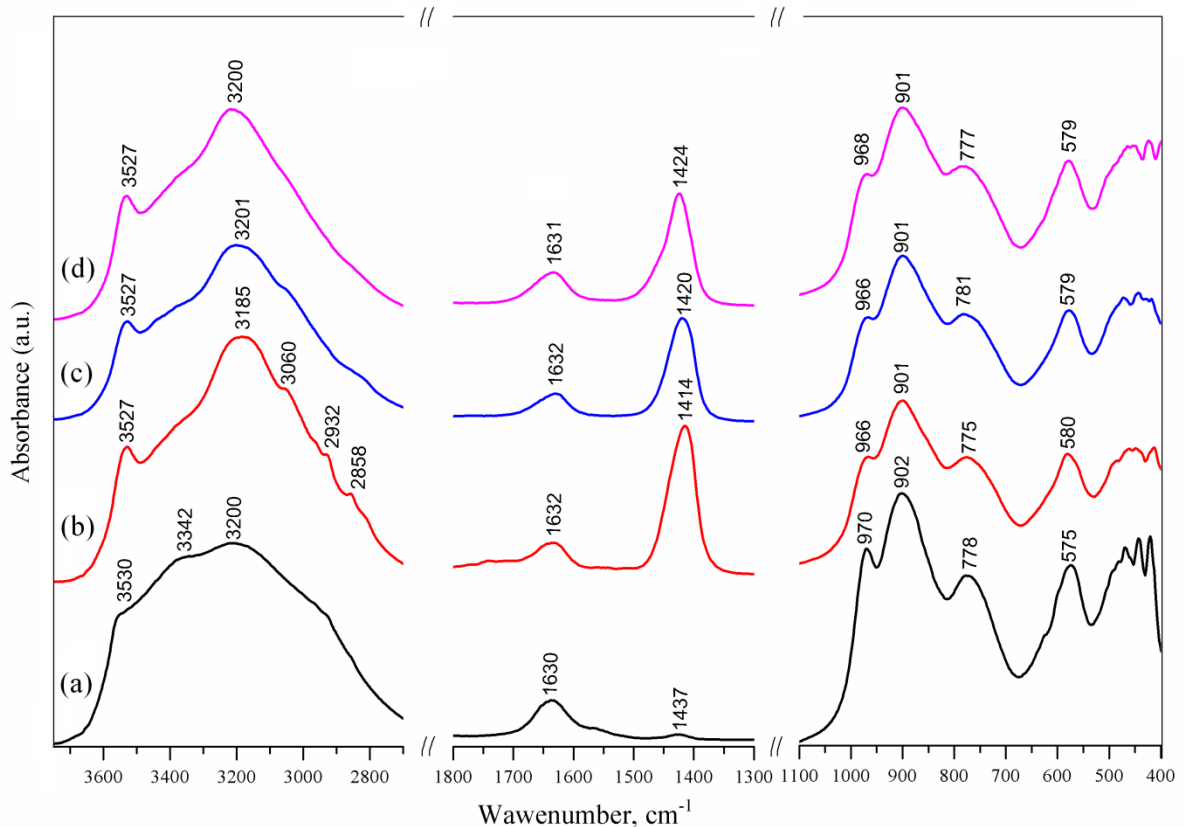


Рисунок 6.7 – ИК-спектры ситинакита: а – исходный образец; б – сорбция при 20 °С; с – сорбция при 60 °С; д – сорбция при 100 °С

После сорбции  $Sr^{2+}$  при 20, 60 и 100 °С в характеристической области (400-1100  $cm^{-1}$ ) не наблюдается значительных изменений. Интенсивный максимум при 1430  $cm^{-1}$  и слабые полосы поглощения при 2858, 2931 и 3067  $cm^{-1}$  отвечают деформационным и валентным колебаниям  $NH_4^+$  группы. Также отмечено, что по сравнению с исходным образцом пик 3200  $cm^{-1}$ , отвечающий ОН колебаниям молекулы воды, заостряется. В  $NH_4^+$ -сметитах, где вода координационно связана с катионами  $NH_4^+$ , кроме главного  $NH_4^+$  поглощения при 3270  $cm^{-1}$  присутствуют дополнительные полосы поглощения при 3067 и 2855  $cm^{-1}$ , обусловленные водородными связями  $NH_4^+$  с водой. По мере того как вода удаляется, эти дополнительные полосы ослабевают и сливаются в диффузную полосу поглощения, тогда как полоса при 3270  $cm^{-1}$  заостряется и усиливается. Наряду с адсорбцией  $Sr^{2+}$  протекает процесс адсорбции  $NH_4^+$ . Для подтверждения были проведены эксперименты по извлечению катиона аммония. По полученным данным сорбционная емкость титаносиликата составила 18 мг/г (1 ммоль(+)/г).

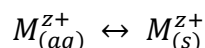
*Сорбция стабильных катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cs^+$  в отсутствие сторонних электролитов и термодинамика процесса*

Проведенные эксперименты по сорбции  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cs^+$  из растворов, где pH устанавливали без использования сторонних электролитов, показали, что титаносиликат эффективно сорбирует данные катионы (табл. 6.5). Повышение температуры неоднозначно влияет на сорбционную активность. Если рассматривать титаносиликат как слабый электролит, образованный сильным основанием и очень слабой, нерастворимой титанокремниевой кислотой  $H_{2(x+y)-z}Ti_xSi_yO_z \cdot nH_2O$ , то с ростом температуры раствора должна увеличиваться степень диссоциации функциональных групп и, следовательно, ионообменная способность. Данное предположение является оправданным для сорбции катионов Sr и Ba, где с ростом температуры концентрация десорбированных в раствор катионов Na/K повышается (табл. 6.5). Однако для катионов  $Cs^+$  повышение температуры сорбции приводит к снижению сорбционной активности и уменьшению десорбированных катионов. Наблюдаемые эффекты были рассмотрены с точки зрения термодинамики процесса.

Таблица 6.5 – Сорбционная емкость титаносиликата в отношении катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cs^+$  (объем раствора 0.01 л, масса образца 0.02 г,  $C_0$  1000 мг/ л)

Катион	Т, °С	$C_p$ , мг/л	рН		Сорбционная емкость		Количество десорбированного Na, ммоль(+)/г
			до	до	мг/г	ммоль(+)/г	
$Sr^{2+}$	20	838.95	4.70±0.10	7.04±0.10	80.53	1.78	1.65
	60	824.50		6.30±0.10	87.75	2.00	1.74
	100	804.80		6.05±0.10	92.60	2.11	1.86
$Ba^{2+}$	20	773.40	5.59±0.10	6.14±0.10	113.30	1.65	1.70
	60	741.90		5.30±0.10	129.75	1.88	1.71
	100	721.70		5.46±0.10	139.10	2.03	1.81
$Cs^+$	20	659.50	5.04±0.10	7.10±0.10	170.25	1.28	1.12
	60	705.00		6.82±0.10	147.50	1.11	0.91
	100	753.50		6.93±0.10	123.25	0.93	0.62

Сорбцию рассматривали, как обратимый процесс, протекающий по упрощенному механизму:



где  $M_{(aq)}^{z+}$  – гидратированный катион в растворе;  $M_{(s)}^{z+}$  – катион на поверхности/объеме сорбата.

Для оценки термодинамических характеристик сорбционного процесса использовали условную константу равновесия ( $K_d$ ), рассчитанную по уравнению 6.1 на основании экспериментальных данных по сорбции катионов при 20, 60 и 100 °С (табл. 6.5).

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \frac{V}{m} \quad (6.1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация катиона;

$C_p$  – равновесная концентрация катиона;

$V$  – объем раствора;

$M$  – масса сорбента.

Установлено, что зависимость натурального логарифма константы равновесия ( $\ln K_d$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ,  $K^{-1}$ ) носит линейный характер, что позволило вычислить средние значения энтальпии и энтропии (табл.6.6) сорбции согласно уравнению 6.2:



$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6.2)$$

Таблица 6.6 – Термодинамические характеристики сорбции катионов на ситинаките, синтезированном при 250 °С ( $S_{уд} = 79.8 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Катион	Температура, К	Ln( $K_d$ )	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К
$\text{Sr}^{2+}$	293	-2,344	2.63	-10,57
	333	-2,240		
	373	-2,110		
$\text{Ba}^{2+}$	293	-1,921	3.14	-5,21
	333	-1,748		
	373	-1,646		
$\text{Cs}^+$	293	-1,354	-5.14	-28,69
	333	-1,564		
	373	-1,811		

Интерпретация полученных результатов проведена на основе следующей модели. В зависимости от степени развитости поверхности сорбента сорбционный процесс можно рассматривать как комбинацию в двух его вариантов:

1) **адсорбция** катионов на поверхности, рассматриваемая как совокупность двух процессов – собственно сорбция, соответствующая переходу катиона из объема раствора на поверхность сорбента, и связанная с ней дегидратация катионов, которая сопровождается переходом молекул растворителя из гидратных оболочек ионов в первоначальную структуру чистого растворителя:

2) **абсорбция** катионов в порах и пустотах кристаллической структуры сорбента, которая не требует их дегидратации и, по-видимому, может быть связана с ионным обменом катионов  $\text{Na}^+$  титаносиликата на изучаемые катионы.

В рамках данной модели энтальпийные и энтропийные характеристики сорбционного процесса были разбиты на два слагаемых, характеризующих собственно сорбцию катионов и их дегидратацию. При определении знаков слагаемых, связанных с дегидратацией катионов, принято во внимание представление о положительной и отрицательной гидратации ионов, вытекающее из молекулярно-кинетической теории гидратации электролитов. Положительная гидратация, характерная для многозарядных катионов и катионов с малым радиусом и большой плотностью заряда (в нашем случае -  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Sr}^{2+}$ ), характеризуется эффективным структурированием воды в пределах гидратной оболочки. Отрицательная гидратация, свойственная большим однозарядным ионам (в нашем случае  $\text{Cs}^+$ ), характеризуется деструктурированием растворителя в пределах

гидратной оболочки и высокой подвижностью молекул воды. В соответствии с выбранной моделью были определены знаки энтальпийной и энтропийной составляющих сорбции.

#### **Энтальпийная составляющая.**

Переход катиона из раствора на поверхность адсорбента (адсорбция) или в его поры и кристаллическую структуру (абсорбция) - собственно сорбция - является экзотермическим процессом  $\Delta H_{\text{сорбция}} < 0$ . При положительной гидратации катионов процесс разрушения гидратной оболочки эндотермический ( $\Delta H_{\text{дегидр}} > 0$ ), а для катионов с отрицательной гидратацией – экзотермический ( $\Delta H_{\text{дегидр}} < 0$ ).

#### **Энтропийная составляющая.**

Переход катионов из раствора на поверхность или в поры и кристаллическую структуру адсорбента сопровождается уменьшением их энтропии, что приводит к отрицательным изменениям энтропии при собственно сорбции. Для катионов с положительной гидратацией структурированность растворителя в пределах гидратной оболочки выше, чем вне её, поэтому изменение энтропии при дегидратации катиона будет положительным ( $\Delta S_{(\text{дегидр})} = S_{(\text{чистой воды})} - S_{(\text{гидратной оболочки})} > 0$ ). Для катионов с отрицательной гидратацией разрушение гидратной оболочки приводит к упорядочению молекул растворителя и изменение энтропии при дегидратации будет отрицательным

$$(\Delta S_{(\text{дегидр})} < 0).$$

В таблице 6.7 представлены знаки слагаемых термодинамических характеристик сорбции изученных катионов в соответствии с рассматриваемой моделью, причем при абсорбции определяющую роль играет первое слагаемое обеих характеристик, а при адсорбции – комбинируют оба. Результаты расчета термодинамических характеристик сорбции катионов на титаносиликате полностью соответствуют выдвинутой нами модели.

Таблица 6.7 – Знаки вкладов сорбция-дегидратация катионов в термодинамические характеристики сорбционного процесса

Ион	$\Delta H_{\text{сорбция}}$	$\Delta H_{\text{дегидр}}$	$\Delta S_{\text{сорбция}}$	$\Delta S_{\text{дегидр}}$
$\text{Sr}^{2+}$	$< 0$	$> 0$	$< 0$	$> 0$
$\text{Ba}^{2+}$	$< 0$	$> 0$	$< 0$	$> 0$
$\text{Cs}^+$	$< 0$	$< 0$	$< 0$	$< 0$

Для катионов  $\text{Cs}^+$  оба энтальпийных слагаемых отрицательны ( $\Delta H_{\text{сорбция}} < 0$ ;  $\Delta H_{\text{дегидр}} < 0$ ) и процесс сорбции в целом экзотермичен  $\Delta H^\circ = -5.14$  кДж/моль. Для катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  процесс сорбции эндотермичен. Здесь имеет место конкуренция энтальпийных слагаемых ( $\Delta H_{\text{сорбция}} < 0$ ;  $\Delta H_{\text{дегидр}} > 0$ ), где превалирует эндотермический вклад

дегидратации катионов, и адсорбция преобладает над абсорбцией. Рост температуры приводит к увеличению константы  $K_d$  и сорбции катионов.

Что касается энтропийной составляющей сорбции, то она отрицательна. Здесь действуют два фактора – упорядочение и дегидратация (табл. 6.7). Для ионов  $\text{Cs}^+$  они усиливают друг друга ( $\Delta S_{\text{дегидр}} < 0$ ), что приводит к наиболее отрицательному значению и характеризует лучшую фиксацию катионов в структуре и на поверхности титаносиликата. Для  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  имеет место конкуренция энтропийных составляющих. Близость энтальпии по бария к нулевому значению характеризует способность титаносиликата легко обменивать катион бария в процессе регенерации сорбента.

Таким образом, в соответствии с выдвинутой моделью, сорбция на титаносиликате является физическим процессом (теплота адсорбции катионов не превышает 30 кДж/моль), характерным ионному обмену. С точки зрения термодинамики катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  характеризуется эффективностью сорбции при повышенной температуре, в то время сорбция катиона  $\text{Cs}^+$  на титаносиликате будет эффективна при комнатной температуре.

Необходимо отметить, что сорбция на ситинаките сопровождается не только ионным обменом. Если титаносиликат считать слабым электролитом, образованным сильным основанием и очень слабой нерастворимой титанокремниевой кислотой  $\text{H}_{2(x+y)-z}\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , то с ростом температуры раствора должна увеличиваться степень диссоциации функциональных групп и, следовательно, ионообменная способность продукта. Однако явной корреляции с количеством сорбированных и десорбированных катионов не наблюдается. Занижение концентрации  $\text{Na}^+$  не удалось связать с десорбцией в раствор сторонних катионов. Таким образом, можно предположить наличие смешанного механизма сорбции включающего, как катионообменный механизм (Рисунок 6.8 а), так и специфическую сорбцию (Рисунок 6.8 б), обусловленную нереализованными электрическими связями ионов кристаллической решетки на поверхности раздела фаз и/или наличием на поверхности ситинакита -ОН групп, связанными с Ti-ОН группами в каналах титаносиликата. Уменьшение pH при повышении температуры возможно является косвенным признаком замены катионов  $\text{H}^+$  на катионы металлов. В работе [2] было отмечено, что ситинакитоподобный титаносиликат  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  эффективно поглощает катионы Cs и Rb даже при  $\text{pH} < 1$ , что также указывает на существование сильнокислотной функциональной группы, связанной с Ti-ОН группами.

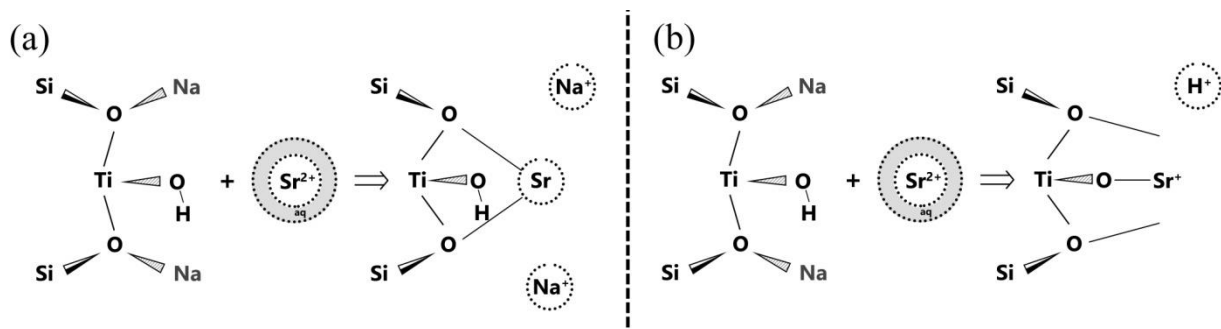


Рисунок 6.8 – Схема гипотетического ионообменного (а) и специфического (b) механизма сорбции на ситинаките

*Влияние стороннего электролита на сорбционную емкость титаносиликата*

Большое значение для сорбционного извлечения имеет селективность сорбентов в присутствии солей и других компонентов, содержащихся в водных средах. Например, синтетические цеолиты NaA и NaX широко используются как сорбенты, которые могут эффективно удалять стронций и цезий из растворов с низкой концентрацией. Однако, их селективность к радионуклидам падает с ростом концентрации конкурирующего иона. В данной работе определены характеристики сорбции  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  из растворов, содержащих сторонний ион  $\text{Na}^+$  с концентрацией  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Видно (Таблица 6.8), что сорбционная емкость понижается незначительно, что указывает на высокую селективность ситинакита к данным ионам.

Таблица 6.8 – Сорбционная емкость титаносиликата в отношении катионов:

$\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  в присутствии фонового электролита

Катион	Концентрация конкурирующего иона $\text{Na}^+$ , моль/л	Сорбционная емкость $q_e$	
		мг/г	ммоль(+)/г
$\text{Sr}^{2+}$	0.1	64.85	1.48
$\text{Ba}^{2+}$	0.1	91.71	1.34
$\text{Cs}^+$	0.1	148,84	1.12

*СЭМ-ЭДС-анализ*

ЭДС анализ ситианакита показал, что при адсорбции катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  происходит их равномерное распределение по всей поверхности сорбента (Рисунок 6.9, 6.10).

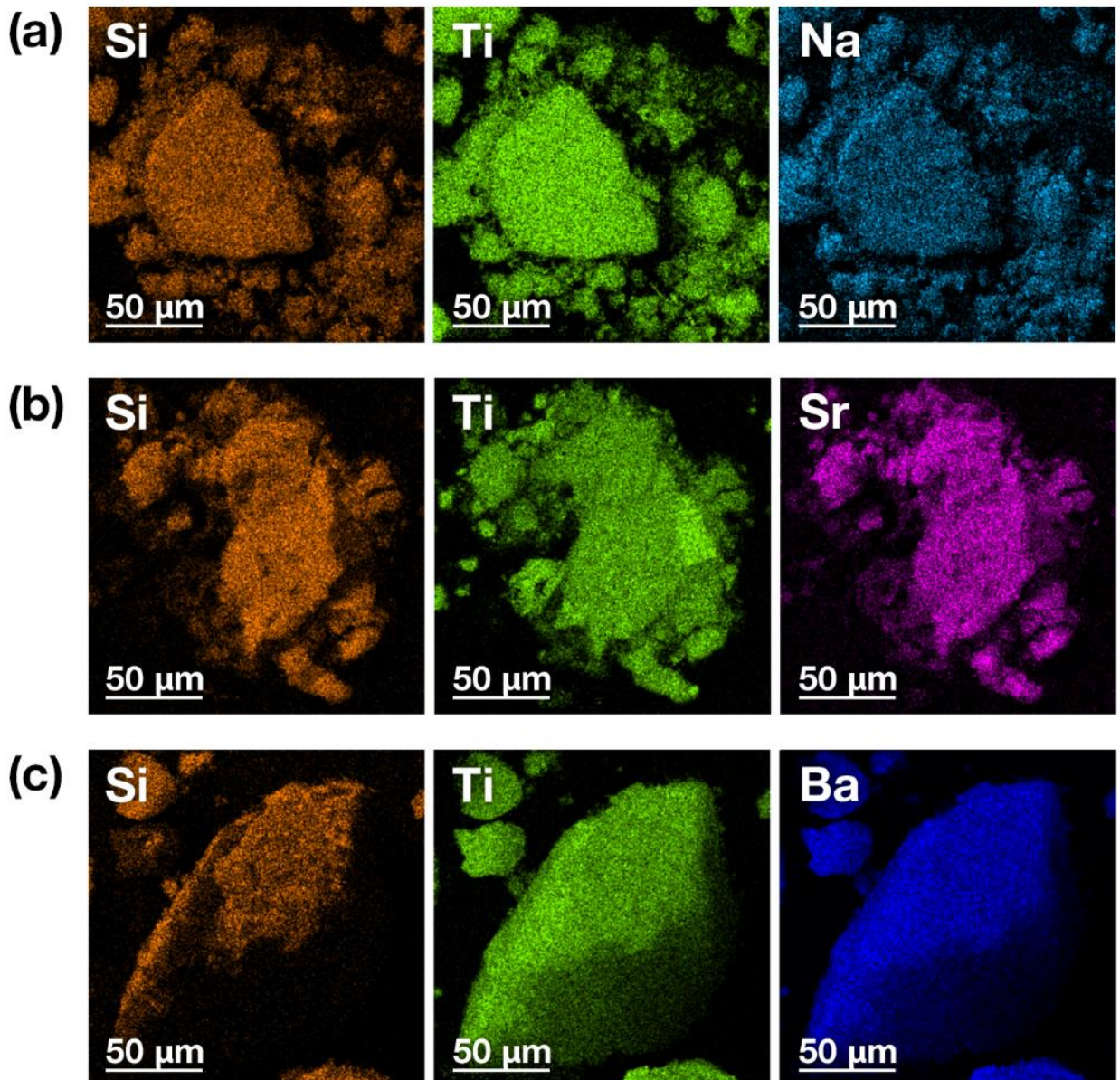


Рисунок 6.9 – ЭДС картирование порошка ситианакита: а – исходный; б – после адсорбции  $\text{Sr}^{2+}$  при 20 °С; с – после адсорбции  $\text{Ba}^{2+}$  при 20 °С

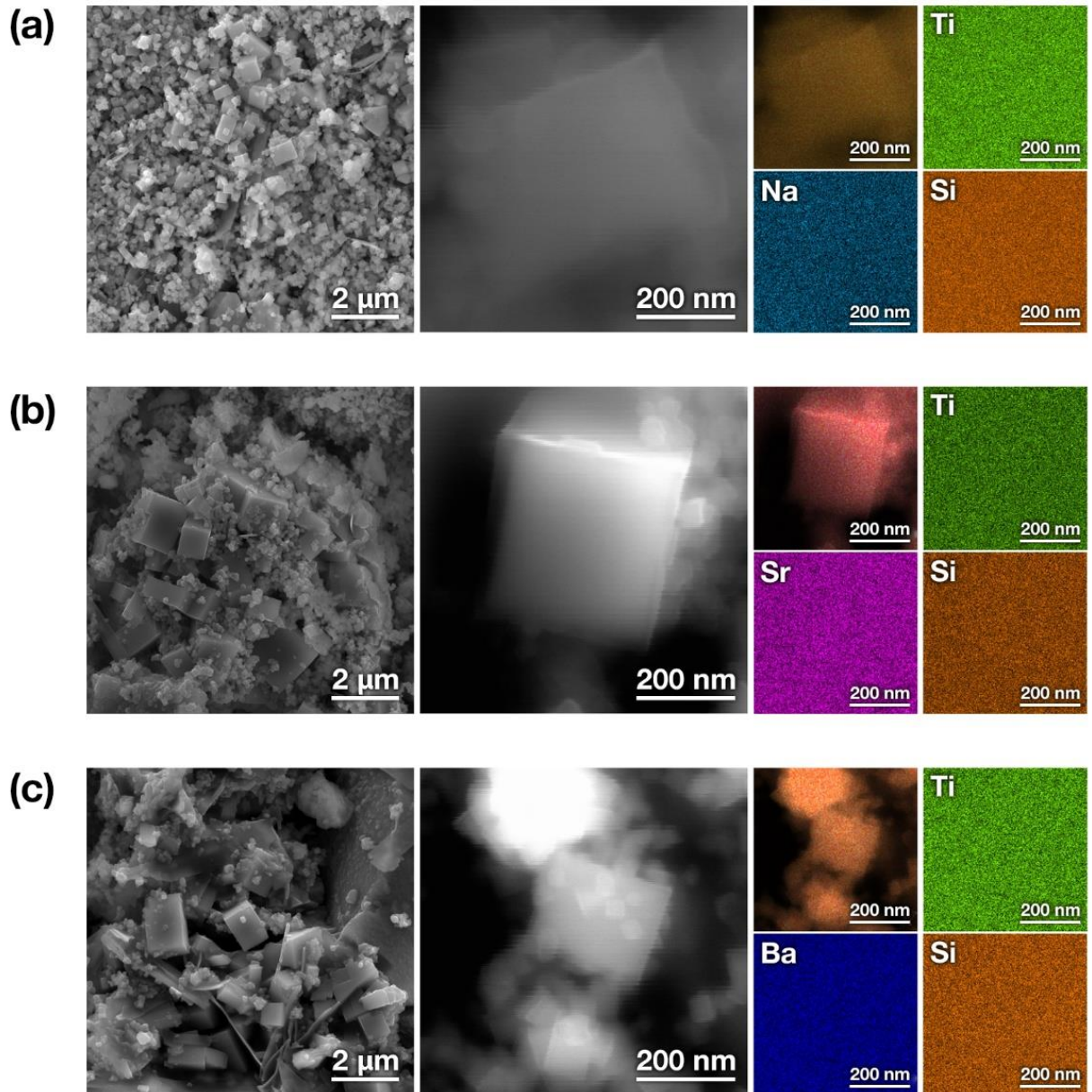


Рисунок 6.10 – СЭМ и ЭДС сопоставление порошка ситианита: а – исходный; б – после адсорбции  $\text{Sr}^{2+}$  при 20 °С; с – после адсорбции  $\text{Ba}^{2+}$  при 20 °С

### 6.3 Сорбция радионуклидов $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{226}\text{Ra}$ на ситианите

По результатам сорбции стабильных катионов ситианитом были проведены эксперименты по извлечению радионуклидов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ . Из результатов, приведенных в таблице 6.9, следует, что титаносиликат проявляет селективность по отношению ко всем используемым радионуклидам, степень извлечения урана и радия составила почти 99 %. Лишь для тория этот показатель немного ниже – около 82 %.

Таблица 6.9 – Сорбция и прочность сорбции естественных радионуклидов

Радионуклид	Исходное содержание радионуклида в растворе, г	Содержание в растворе после сорбции, г	Степень извлечения, %	Степень десорбции, % от поглощенного количества		
				Дист. водой	1М ацетатом аммония	1 М HCl
Торий–232	$8.45 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-6}$	82.1	1.6	4.7	55.2
Уран–238	$11.30 \cdot 10^{-6}$	$0.14 \cdot 10^{-6}$	98.8	0.4	0.7	60.3
Радий–226	$7.29 \cdot 10^{-10}$	$0.09 \cdot 10^{-10}$	98.8	0.75	0.05	28.4

Немаловажной характеристикой при сорбции радионуклидов является также прочность их поглощения. Как уже отмечалось, прочность поглощения оценивалась по содержанию радионуклидов в последовательно полученных вытяжках. Исследование показало, что 60.3 и 55.2 % поглощенного количества радионуклидов урана и тория можно десорбировать при обработке сорбента солянокислым раствором. Для радия данный показатель составляет всего 28 %. Данный факт может быть объяснен тем, что сорбция катиона радия, радиус которого составляет 1.44 Å (наименьший из всех используемых радионуклидов), сопровождается диффузией радионуклида внутрь сорбента, что делает его удержание более прочным.

Механизм поглощения радионуклидов ситинакитом не столь очевиден и требует более детального изучения, так как считается, что содержание радионуклидов в вытяжке ацетата-аммония условно отражает масштабы по ионообменному механизму. В данном случае, в ацетатно–аммонийной вытяжке обнаружилось 4.7 % тория, для урана и радия данный показатель не превышает и процента.

В качестве сравнительной характеристики по качеству сорбционных свойств титаносиликата и природных алюмосиликатов выбран коэффициент распределения –  $K_d$ , который показывает соотношение концентраций радионуклида в растворе и твердой фазе сорбента в равновесном состоянии (Таблица 6.10). Приведенные данные свидетельствуют о хороших характеристиках ситинакита, как сорбента радионуклидов.

Таблица 6.10 – Сорбционные свойства ситинакита и природных цеолитов по отношению к естественным радионуклидам

Образец	V/m, мл/г	Торий-232			Уран-238			Радий-226		
		$C_0 \cdot 10^{-6}$ , г	Степень извлечения, %	$K_d$ , мл/г	$C_0 \cdot 10^{-6}$ , г	Степень извлечения, %	$K_d$ , мл/г	$C_0 \cdot 10^{-10}$ , г	Степень извлечения, %	$K_d$ , мл/г
Ситинакит	20	8.45	82.1	91	11.30	98.8	1594	7.29	98.8	1600
Клиноптилолит- содержащая порода	10	15	100	н/о*	24	76.4	36	9.5	98.7	1151
Анальцим- содержащая порода	10	15	100	н/о*	24	99.0	1359	9.5	99.0	3298
Анальцим	10	15	98	490	24	55.4	12	9.5	64.2	16

н/о\* - при заданной концентрации торий полностью поглощается алюмосиликатными породами, что делает невозможным определение коэффициента распределения.



#### 6.4. Расчеты параметров сорбции по теории функционала плотности

Для уточнения механизма сорбции катионов ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ) на ситинаките проведены расчеты по теории функционала электронной плотности с применением приближения PBE+U [151] и проектора дополнительной волны (PAW) [152, 153], реализованных в программной среде Vienna abinitio simulation package (VASP 5.2) [154, 155, 156, 157]. Все расчеты проведены для спин-поляризованных волновых функций, отсечка энергии установлена в 500 эВ. Согласно модели Дударева, рассчитанные параметры Хаббарда (U) установлены равными 9.3 эВ для Ti [158] и 4.5 эВ для U [159]. Выборка  $k$ -точечной сетки получена с использованием сетки Monkhorst-Pack  $3 \times 3 \times 3$  [160]. Сходимость считается достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом, становятся ниже  $0.05 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$ .

Оценка структурных особенностей титаносиликата в процессе сорбции рассмотрена на трех периодических моделях ситинакита с разной степенью гидратации (Рисунок 6.11). Представленные модели на рис 6.11. а – 6.11.б соответствуют структурным параметрам природного ситинакита, где октаэдрическая координация четырехвалентных атомов Ti является источником отрицательного заряда. Электронейтральность систем достигается ионами  $\text{Na}^+$ , способными к обмену, что приводит к увеличению параметров решетки по сравнению с природным ситинакитом (Таблица 6.11). Для гидратированного Na-ситинакита также учтено влияние молекул воды. Гидратированный H-ситинакит (Рисунок 6.10 с) представляет собой модель с протонным обменом, где отрицательные заряды компенсируются  $\text{H}^+$ .

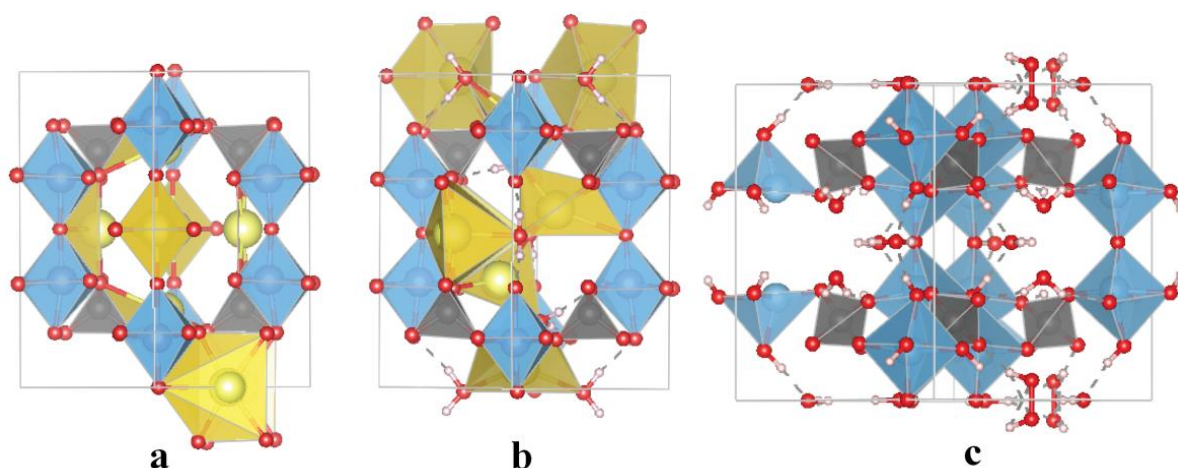


Рисунок 6.11 – Модель кристаллической решетки: а – Na - ситинакита, б – гидратированного Na - ситинакита, с – гидратированного H - ситинакита (атомы кислорода – красные, атомы титана - синие, атомы кремния - серые, атомы натрия - желтые)

Таблица 6.11 – Параметры решетки ситинакита

Модель ситинакита	Параметры решетки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Природный	7.819	7.819	12.099
Na-ситинакит	7.987	7.972	12.165
Гидратированный Na-ситинакит	7.960	7.956	12.120
Гидратированный H-ситинакит	11.249	11.436	12.161

### *Сорбция катионов Sr, Ba, Ra*

Моделирование процессов встраивания катионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  в структуру представленных выше моделей ситинакита, показало их одинаковую координацию (Рисунок 6.12). Моделирование подтверждает экспериментально установленную эндотермичную природу сорбции указанных катионов. Относительная благоприятность сорбции определяется для моделей с обменными катионами Na, где сорбция является преимущественно ионной и основана на более сильной связи двухвалентных катионов по сравнению с одновалентными. В случае гидратированной и негидратированной Na форм ситинакита энергетические эффекты сорбции  $Sr^{2+}$  составляют 1 и -9 кДж/моль, тогда как сорбция  $Ba^{2+}$  имеют более сильный эндотермический эффект 9 и 97 кДж / моль, связанный с большей гидратацией катиона. Энергетический эффект катионного обмена для протонной формы (гидратированный H – ситинакит) составляет 166 и 135 кДж/моль, что соответствует чисто кулоновскому процессу сорбции, и характеризуется высокими энергетическими затратами при обмене.

Расчет и моделирование механизма ионного обмена на катион Ra показали, что все три модели (Na, гидратированной Na и гидратированной H формы) характеризуются высокой селективностью (таблица 6.12).

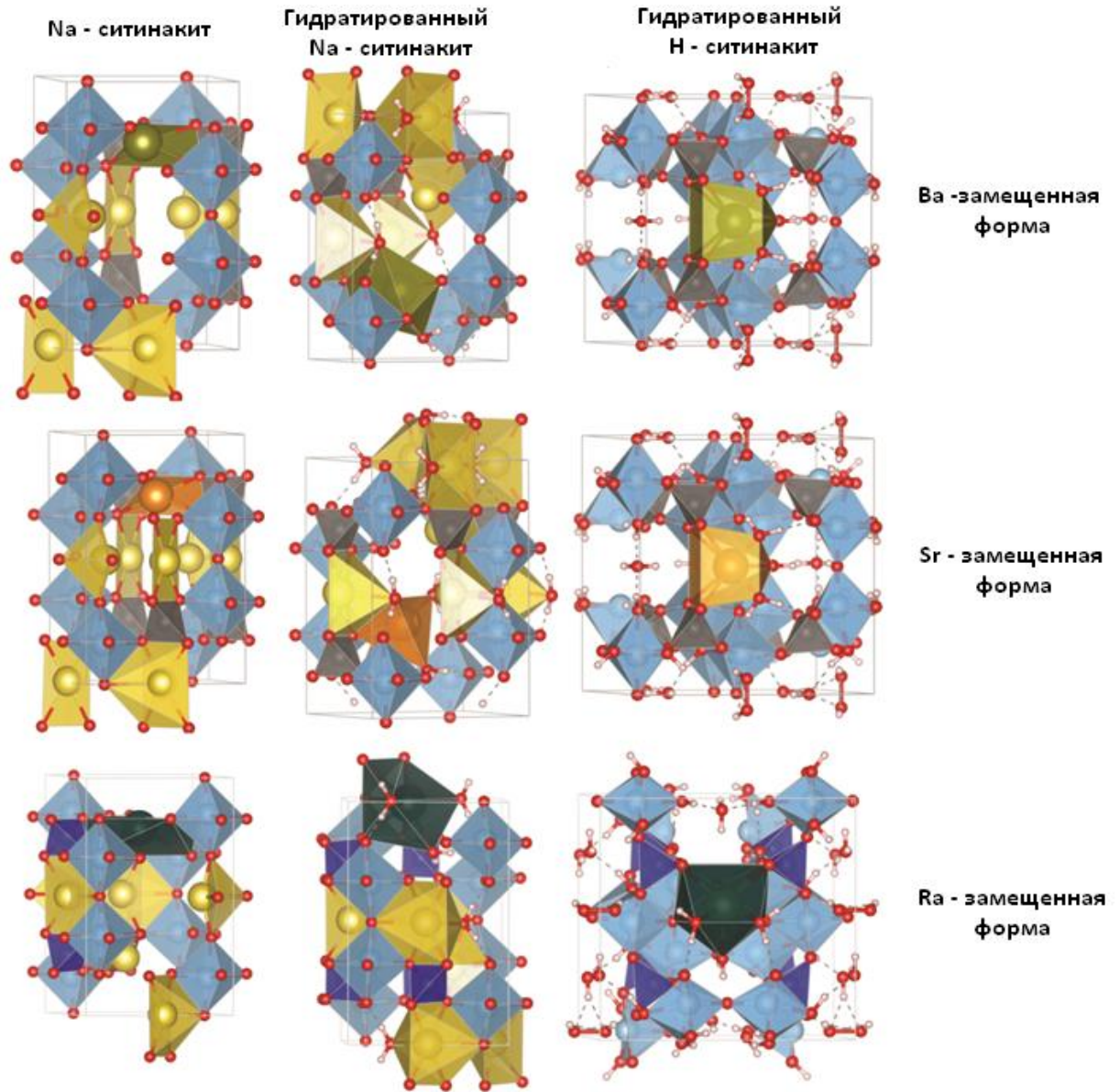


Рисунок 6.12 – Модели кристаллической решетки Na-ситинакит, гидратированной Na и H-гидратированной формы ситинакита при встраивании катионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ra^{2+}$

Таблица 6.12 – Энергии адсорбции (кДж / моль) катионов для разных моделей ситанакита

Модель ситинакита	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Ra^{2+}$
Na-ситинакит	1	19	-108
Гидратированный Na-ситинакит	-9	97	-212
Гидратированный H-ситинакит	166	135	-15

### Сорбция U и Th

Моделирование элементарных ячеек после обмена U- и Th- проводилось с учетом доминирующих существующих катионных форм  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  и  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  при экспериментальных значениях pH 6-7 (Рисунок 6.13) [161, 162]. Адсорбция катионов  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  проявляется с сильным экзотермичными эффектами -50, -164 и -162 кДж / моль, в то время как адсорбция  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  стабилизируется -297, -116 и -57 кДж / моль при переходе от Na-формы ситинакита к гидратированной H-форме. Наложенная энергетическая благоприятность предположительно связана с изменением типа межатомного взаимодействия на ковалентную связь.

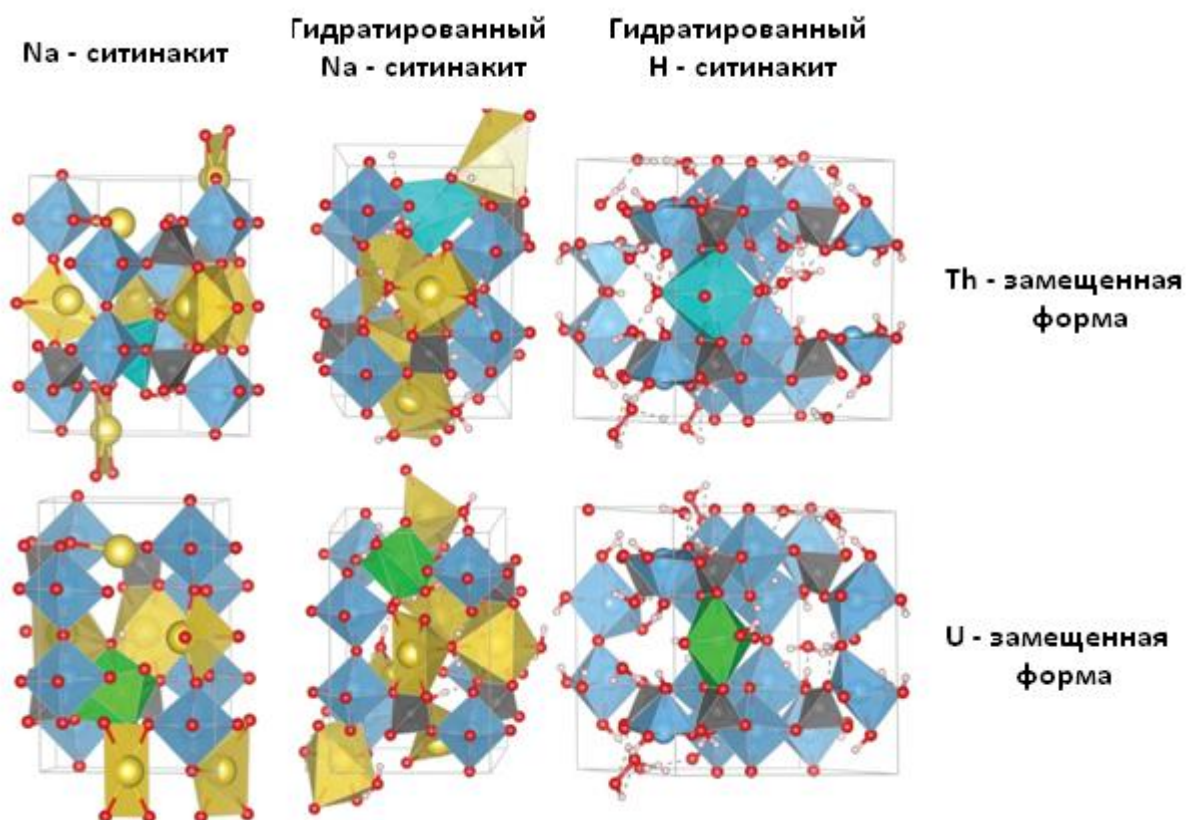


Рисунок 6.13 – Модели кристаллической решетки Na, гидратированной Na и гидратированной-H формы ситинакита при встраивании катионов  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  и  $\text{Th}(\text{OH})_3^+$

Таблица 6.13 – Энергии адсорбции (кДж / моль) катионов для разных моделей ситинакита

Модель ситинакита	$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	$\text{Th}(\text{OH})_3^+$
Na-ситинакит	-50	-297
Гидратированный Na-ситинакит	-164	-116
Гидратированный H-ситинакит	-162	-57

## Выводы к Главе 6

В процессе гидротермального синтеза из кремнисто-титановых промежуточных продуктов, образующихся при фторидной переработке лейкоксеновых руд, синтезирован титаносиликат со структурой ситинакита. Установлено, что ситинакит является слабокислотным сорбентом, что позволяет использовать его в высокощелочных и слабокислотных средах (при  $\text{pH} > 2.7$ ).

Изотерма сорбции катионов  $\text{Sr}^{2+}$  в интервале концентраций от 5 до 1000 мг/л хорошо описывается как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха, с высокими значениями коэффициентов корреляции. При этом значение  $R^2$  для уравнения Ленгмюра несколько выше, чем для уравнения Фрейндлиха, что говорит о преобладании мономолекулярной адсорбции. Исследование сорбционной способности ситинакита показало, что статическая сорбционная емкость титаносиликата составляет 78 мг/г по  $\text{Sr}^{2+}$ , 110 мг/г по  $\text{Ba}^{2+}$ , а увеличение температуры сорбции до 100 °С приводит к росту сорбционной емкости до 112 мг/г и 145 мг/г, соответственно. Изучение влияния стороннего электролита (0.1 М –  $\text{Na}^+$ ) свидетельствует о высокой избирательности титаносиликата к катионам  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Полученные значения сорбционной емкости на ситинаките являются невысокими по сравнению с синтезированными аналогами, достигающими величины от 200 до 400 мг/г [163].

На основании термодинамических расчетов установлено, что процессы адсорбции для катионов являются эндотермическими и обусловлены энергетическими затратами на дегидратацию функциональных групп и ионов металлов в результате адсорбции. В соответствии с выдвинутой термодинамической моделью, сорбция на титаносиликате является физическим процессом (теплота адсорбции катионов не превышает 30 кДж/моль), характерным ионному обмену. С точки зрения термодинамики катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  характеризуется эффективностью сорбции при повышенной температуре, в то время сорбция на титаносиликате катиона  $\text{Cs}^+$  будет эффективна при комнатной температуре. Наряду с ионным обменом, протекает процесс адсорбции за счет функциональных гидроксильных групп, косвенным признаком этого является понижение  $\text{pH}$  растворов после сорбции при повышенной температуре. Эти гидроксильные группы, являясь сильнокислотной функциональной группой ( $\text{Ti-OH}$ ), вносят небольшой вклад в адсорбционную способность титаносиликата, но позволяют использовать его при  $\text{pH}$  ниже изоэлектрической точки ( $\text{pH} < 2.7$ ).

Результаты экспериментов показали, что синтезированный титаносиликат обладает высокой селективностью по отношению к радионуклидам радия, урана и тория и не уступает природным алюмосиликатам, хорошо зарекомендовавшим себя в процессах

сорбционной очистки. Экспериментальная степень извлечения ситинокитом U и Ra, составила 99 % , Th - 88%. Радионуклиды сильно адсорбируются титаносиликатом, что подтверждается низкой степенью извлечения указанных радионуклидов в воду и ацетат аммония. Кислотная обработка насыщенного радионуклидами ситинокита приводит к частичной десорбции и составляет 55 % по урану, 60 % по торию и 28 % по радию. На основе расчетов теории функционала плотности обосновано происхождение высокой адсорбционной селективности ситинокита к радионуклидам. Полученные результаты указывают на то, что описанные материалы являются перспективными и недорогими сорбентами для селективного извлечения радиоактивных изотопов, в частности Sr и Ba.

Предложенная методика может быть использована для производства сорбентов с использованием отходов обогащения, что позволяет получать востребованные функциональные материалы в больших объемах и меньшими финансовыми затратами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс фторидного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с применением гидрофторида аммония. Оптимальными условиями проведения процессов фторирования титановых руд для получения концентратов с содержанием ~81%  $\text{TiO}_2$  и до 7 %  $\text{SiO}_2$  являются: соотношение лейкоксена к гидрофториду равное 1:1.5, в расчете на процент  $\text{SiO}_2$ ; фторирование при 300 °С с изотермической выдержкой в 30 мин.; водное выщелачивание для перевода неразложившихся продуктов в осадок.

Эффекты центробежно-ударной дезинтеграции минеральных агрегатов и механоактивации трудновскрываемого титанового сырья способствуют увеличению его реакционной способности при фторировании. Дезинтеграция способствует более полному раскрытию лейкоксеновых агрегатов, при этом доступность частиц кварца для фторирующих реагентов становится наилучшей, что приводит к более полному обескремниванию. Обработка лейкоксеновых концентратов в центробежных измельчителях менее эффективна, так как транскристаллитное разрушение минералов и сильная активация поверхности минералов обуславливает раннее формирование фторидных фаз титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ , что приводит к потерям конечного продукта (остаток от общей массы составляет от 30 до 35 %). Наиболее эффективное химическое обогащение руд достигается в технологической схеме с однократной дезинтеграцией. По этой схеме получены титановые концентраты, содержащие более 85 %  $\text{TiO}_2$  и менее 2 %  $\text{SiO}_2$ .

Кремнисто-титановые отходы, образующиеся в процессе переработки лейкоксеновых концентратов по фторидной технологии, являются перспективным сырьем для синтеза монофазных титаносиликатов с каркасной и слоистой структурами (паранатисита, натисита, ситинакита). Показано, что мольное соотношение основных компонентов гидратированного осадка ( $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ ) и щелочность системы позволяют регулировать фазовый состав формирующихся титаносиликатов.

Титаносиликат со структурой натисита стабильно формируется при соотношении основных компонентов 1  $\text{TiO}_2$  – 3  $\text{SiO}_2$ , щелочной среде до 2 моль/дм<sup>3</sup> NaOH и температуре синтеза в 250 °С. Титаносиликат со структурой ситинакита формируется в системе состава 1  $\text{TiO}_2$  – 1.2  $\text{SiO}_2$  и щелочной среде до 2 моль/дм<sup>3</sup> NaOH. Температура в 250 °С и синтез в течение 12 ч обеспечивают стабильность условий кристаллизации, а понижение температуры синтеза до 210 °С уменьшает степени кристалличности образцов, но не влияет на фазовый состав.

Показано, что ситинакит характеризуется сорбционно-селективными свойствами по отношению к стабильным катионам цезия, стронция и бария в присутствии сторонних

катионов Na ( $0.1 \text{ моль/дм}^3$ ). В соответствии с выдвинутой термодинамической моделью, сорбция на титаносиликате является физическим процессом характерным ионному обмену. Доказано, что наряду с ионным обменом протекает процесс сорбции за счет функциональных гидроксильных групп. Эти гидроксильные группы, в составе сильноокислотной Ti-OH группы и вносят вклад в адсорбционную способность титаносиликата, что позволяют использовать его в кислых средах при  $\text{pH} < 2.7$ .

Ситинакит проявляет высокую селективность по отношению к радионуклидам U, Ra и Th и не уступает природным алюмосиликатам, хорошо зарекомендовавшим себя в процессах сорбционной очистки. Степень извлечения U и Ra составила 99 %, Th - 88%. Таким образом, синтезированные материалы являются перспективными и недорогими сорбентами для селективного извлечения радиоактивных изотопов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anson, A. S.M. Separation of ethylene/ethane mixtures by adsorption on small-pored titanosilicate molecular sieves / A. Anson, C.C.H. Lin, T.M.Kuznicki [et al.] // *Chemical engineering science*. – 2012. – Vol. 65. – P. 807-811.
2. Clearfield, A. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate  $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$  (M=H, Na) / A. Clearfield, L.N. Bortun, A.I. Bortun // *Reactive & Functional Polymers*. – 2000. – Vol. 43. – P. 85-95.
3. Бритвин, С.Н. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC / С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк [и др.] // *Химическая технология*. – 2015. – №4. – С. 229-238.
4. Pérez-Carvajal, J. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications / J. Pérez-Carvajal, P. Lalueza, C. Casado [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2012, – Vol. 56, – P. 30-35.
5. Махлаев, Л.В. О природе лейкоксена в Ярегском нефтетитановом месторождении (в связи с оценкой перспектив других титановых палероссыпей притиманья) / Л.В. Махлаев // *Литосфера*. – 2008. – № 5. – С.117-121.
6. Найфоно, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд / Т.Б. Найфонон. – Л.: Наука, 1979. – 165 с.
7. Ватолин, Н.А. Высокотемпературная активация лейкоксенового концентрата / Н.А. Ватолин, Л.И. Леонтьев, С.В. Шаврин [и др.] // *Комплексная переработка металлургического сырья*. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С. 35-41.
8. Пат. 2008125500, Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки кремнисто-титановых концентратов / Заявитель и патентообладатель: Клячко А.С., Коржаков В.В., Власенко В. И., Пранович А. А. – № 2008125500/02; заявл. 23.06.2008; опубл. 27.12.2009.
9. Истомин, П.В. Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Истомин Павел Валентинович. – Сыктывкар, 1998. – 153 с.
10. Швейкин, Г. П. Исследование продукта карбонитризации лейкоксенового концентрата / Г. П. Швейкин, А. П. Штин, И. В. Николаенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2000. – №1. – С. 25-27.

11. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов. Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа / Г. Р. Авджиев. – Ухта: ВНИИГАЗ, 1968. – 26 с
12. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. М.: ФГБУ «ВИМС». 2018. 369 с.
13. Калюжный, В.А. Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций / В.А. Калюжный. – М: Наука, 1982. – 264 с.
14. Плякин, А.М. Россыпи Тимана. История изучения. месторождения. аннотированная хронобиблиография: учебное пособие / А.М. Плякин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ухта: УГТУ, 2014. – 168 с.
15. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. – СПб: Наука, 1997. – 213 с.
16. Бурцев, И.Н. Экологические и социальные проблемы горного производства в Республике Коми / И.Н. Бурцев // Известия вузов. Горный журнал. – 2002. – № 3. – С. 68-78.
17. Колокольцев, В.Г. Новое о титаноносности Ярегского рудного узла (Южный Тиман) / В.Г. Колокольцев // Региональная геология и металлогения. – 2016. – № 67. – С.107-117.
18. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Мезенская серия – Лист Р-39 (Сыктывкар). Объяснительная записка / Н.М. Пармузин, К.Э. Якобсон, А.Ю. Вовшина [и др]. – СПб.: Издательство СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2016. – 478 с.
19. Тельнова, О.П. Палиностратиграфическая изученность девонских отложений ярегского нефтетитанового месторождения (Южный Тиман) / О.П. Тельнова // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Материалы XVII геологического съезда Республики Коми. Т. II. – Сыктывкар, 2014. – С.220-222.
20. Опытные-методические работы по разработке технологии обогащения руд редкометалльно-редкоземельных месторождений Среднего Тимана: Отчет / Шаметко В.Г. Комигеолфонд; Инв. 15220. 2004.
21. Власенко В.В. Особенности и перспективы совместной разработки высоковязкой нефти и титановой руды на площадях их совместного залегания в границах Ярегского нефтетитанового месторождения / В.В. Власенко // Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и битумов: материалы межрегиональной научно-технической конференции. – Ухта, 2010. – С.24-35.
22. Махлаев, Л.В. Ильменитсодержащие метапелиты как важнейший источник формирования гигантских и сверхгигантских титановых россыпей / Л.В. Махлаев, И.И.

- Голубева // Титаноциркониевые месторождения России и перспективы их освоения: Материалы Всероссийского совещания. – Москва, 2006. – С.39-42.
23. Макеев, А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. – 2016. – № 1. – С.24-49.
24. Юдович, Я.Э. Геохимия титана / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, Н.В. Рыбина. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. – 432 с.
25. Беляев, В.В. Минералогия и генезис бокситов Южного Тимана / В.В. Беляев. – Л.: Наука, 1974. – 185 с.
26. Гецен, В.Г. Строение фундамента Северного Тимана и полуострова Канин / В.Г. Гецен. – Л.: Наука, 1975. – 144 с.
27. Лихачев, В.В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана / В.В. Лихачев. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1993. – 224 с .
28. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. – Л. : Наука, 1975. – 127 с.
29. Гецен, В.Г. Некоторые особенности регионального метаморфизма рифейских отложений Тимана и п-ва Канин / В.Г. Гецен // Труды Института геологии Коми фил. АН СССР. – 1971. – № 14. – С.116-126 .
30. Сушон, А.Р. Тиманское поднятие / А.Р. Сушон // Россыпные месторождения титана СССР. – М.: Недра, 1976. – С. 82-95.
31. Хазин, Л.Г. Двуокись титана / Л.Г. Хазин. Л.: Химия, 1970. – 176 с.
32. Авджиев, Г.Р. Ярегское месторождение – крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России / Г.Р. Авджиев, В.В. Коржаков. // Народное хозяйство Республики Коми. Научно-технический журнал. – 1993. – Т.2. – №1. – С.77-83.
33. Сысолятин, С.А. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников комбинированным флотационно-автоклавным методом / С. А. Сысолятин, А. А. Маркова, М. Н. Федорова // Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. – М.: Изд-во АН СССР, 1969. – С.4-8.
34. Гернгард, Н.Э. Лейкоксен - новый вид комплексного сырья / Н.Э. Гернгардт. – М.: Наука, 1969. – 76 с.
35. Коньк, О.А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья / О. А. Коньк // Сер. препр. Науч. докл. Коми фил. АН СССР. – 1985. – № 35. – 29 с.
36. Чупри, В. Ф. Разложение сильно измельченных титансодержащих концентратов серной кислотой / В. Ф. Чуприн., В. Н. Кузьмин, И. В. Барсуков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1976. – № 4. – С.15-16.

37. Чуприн, В. Ф. Состав и структура продуктов разложения рутилизованного титансодержащего сырья / В. Ф. Чуприн, А. И. Шейнкман, И. В. Барсуков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1976. – № 5. – С. 20-22.
38. Федорова, М. Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислоты / М. Н. Федорова // Титан и его сплавы. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – Вып. 9. – С.36–41.
39. Дмитриевский, Е. Б. Усовершенствование способа использования лейкоксеносодержащих титановых руд / Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмирова, В. А. Резниченко // Титан и его сплавы. – Вып. 8. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С.14-21.
40. Дмитриевский, Е. Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата / Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмирова, В. А. Резниченко // Проблемы металлургии титана. – М.: Наука, 1967. – С.90-101.
41. Резниченко, В. А. Химическая технология титана / В. А. Резниченко, В. С. Устинов, И. А. Карязин. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
42. Заблоцкая, Ю. В. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, Т. В. Гончаренко [и др.] // Металлы. – 2011. – № 6. – С. 9-14.
43. Анисонян, К.Г. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина [и др.] // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 62-66.
44. Ватолин, Н.А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксеновых концентратов в процессе восстановительного обжига / Н. А. Ватолин, Т.В. Сапожникова, Л.А. Овчинникова // Физико-химические основы переработки комплексных руд: препринт. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С.13-20.
45. Ватолин, Н.А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксеновых концентратов в процессе восстановительного обжига / Н.А. Ватолин, Т.В. Сапожникова, Л.А. Овчинникова // Физико-химические основы переработки комплексных руд: препринт. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С. 13–20.
46. Пат. 2086690 Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки лейкоксенового концентрата / Б.А. Голдин, П.В. Истомин, Ю.И. Рябков. [и др.]; заявитель и патентообладатель Коми НЦ УрО РАН. – № 94017676/02; заявл. 11.05.1994; опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22.
47. Голдин Б.А. Петрогенетика порошков, керамики и композитов / Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, П.В. Истомин. – Сыктывкар: НЦ УрО РАН. Коми, 2006. – 276 с.

48. Рябков, Ю.И. Карботермическое восстановление оксидов при получении новых карбидных материалов / Ю.И. Рябков // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 4. – С.43–46.
49. Назарова, Л.Ю. Образование анасовита при карботермическом восстановлении лейкоксена: дис. канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Назарова Людмила Юрьевна Назарова. – Сыктывкар, 2007. – 144 с.
50. Швейкин, Г. П. Переработка лейкоксенового концентрата и получение на его основе продуктов и материалов / Г. П. Швейкин, И. В. Николаенко // Химическая технология. – 2008. – №8. – С.394-401.
51. Занавескин, К.Л. Влияние гранулометрического состава на переработку автоклавного концентрата Ярегского месторождения на тетрахлорид титана // К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, М.Н. Махин [и др.] // Цветные металлы. – 2016. – № 10. –С.31-37.
52. Занавескин, К.Л. Автоклавная переработка кварц - лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, Г.С. Дмитриев, Л.Н. Занавескин // Цветные металлы. – 2016. – № 3. – С.49-56.
53. Занавескин, К.Л. Обогащение лейкоксена Ярегского месторождения методом автоклавного выщелачивания / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, С.М. Занавескина [и др.] // Обогащение руд. – 2016. – № 6. С.14-20.
54. Андреев, А. А. Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья / А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко // Фторидные технологии: сб. тез. докл. всерос. научн.-практ. конф. – Томск: ТГПУ, 2009. – С. 87.
55. Карелин, В. А. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В. А. Карелин, А. И.Карелин. – Томск: Издательство НТЛ, 2004. – 221 с.
56. Дьяченко, А.Н. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтораммонийным методом на индивидуальные оксиды / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С.38-41.
57. Пат. 2324746, Российская Федерация. Способ разделения минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. / А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко; заявитель и патентообладатель Тмский политехнический университет. – № 2006139585/15; заявл. 7.11.2006; опубл. 25.05.08.
58. Андреев, А.А. Фтороаммонийный способ переработки ильменита / А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 9. – С.13–17.

59. Демьянова, Л.П. Рациональная переработка кварцсодержащего сырья фторидным способом / Л.П. Демьянова, А.С. Буйновский, В.С. Римкевич [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т.317. – № 3. – С.77-81.
60. Крысенко, Г.Ф. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков // Вестник ДВО РАН. – 2015. – № 4. – С.113 - 117.
61. Андреев, А.А. Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида титана из ильменита: автореф. дисс. к.т.н. 05.17.02 / А.А. Андреев. – Томска, 2008. – 22 с.
62. Айлер, Р. Химия кремнезема: в 2-х т. / Р. Айлер. – М: Мир, 1982. – 1127 с.
63. Сугоняко, Д. В. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 5. – С.95-100.
64. Голубева, О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дисс. док. хим. наук: 02.00.04 / Голубева Ольга Юрьевна. – СПб, 2016. – 438 с.
65. Philippou, A. Structural investigation of ETS-4 / A. Philippou, M. Anderson // Zeolites. –1996. – Vol. 16. – P.98-107.
66. Чуканов, Н.В. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы / Н.В. Чуканов, И.В. Пеков, Р.К. Расцветаева / Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 3. – С.227-246
67. Бритви, С.Н. Сложные оксиды и силикаты титана, ниобия и тантала в щелочных системах: кристаллохимия, условия образования, свойства и новые области применения: дисс. доктора геол.-мин. наук: 25.00.05 / Бритвин Сергей Николаевич. – СПб, 2012. –328 с.
68. Калашникова, Г.О. Получение новых сорбентов цезия, серебра и йода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов: дисс. канд. тех. наук: 05.17.01 /Калашникова Галина Олеговна. – Апатиты, 2016. – 158 с.
69. Мерьков, А.Н. Раит и зорит – новые минералы из Ловозерских тундр / А.Н. Мерьков, И.В. Буссен, Е.А. Гойко [и др.] // Зап РМО. – 1973. – № 1 – С.54-62.
70. Сандомирский, П.А. ОД-структура зорита / П.А. Сандомирский, Н.В. Белов // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – С. 1198-1210.
71. Николаев, А. И. 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.

72. Pat. 4853202 United States, 423/326. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites / Kuznicki, S.M.; Engelhard Corporation. – N. 094237; filing date 8.09.1987; pub. date 1.08.1989.
73. Dyer, A. Treatment of radioactive waste using a titanosilicate analog of the mineral zorite / A. Dyer, M. Pillinger // Royal Society of Chemistry. – 1999. – Vol. 239. – P.261-269.
74. Yakovenchuk, V.N. Khibiny / V.N. Yakovenchuk, G.Yu. Ivanyuk, Ya.A. Pakhomovsky, Yu.P. Men'shikov. – Apatity: Laplandia Minerals, 2005. – 468 p.
75. Sokolova E.V. Crystal structure of a new natural sodium titanosilicate / E.V. Sokolova, R.K. Rastsvetaeva, V.I. Andrianovetal // Doklady AN SSSR – Reports of the USSR Academy of Sciences. – 1989. – Vol. 307. – P.114-117.
76. Anthony, R. G. Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silicotitanates and layered titanates / R. G. Anthony, C. V. Phillip, R. G. Dosch // Waste Manage. – 1993, – Vol. 13. – P.503-512.
77. Anthony, R.G. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste / R.G. Anthony, R.G. Dosch, D. Gu [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1994. – Vol. 33. – P.2702-2705.
78. Cherry, B. R. Investigation of cation environment and framework changes in silicotitanate exchange materials using solid-state  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{133}\text{Cs}$  MAS NMR / B. R. Cherry, M. Nyman, T. M. Alam // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P.2079-2093.
79. Venkatesan, K.A. Studies on feasibility of using crystalline silicotitanates for the separation of cesium-137 from fast reactor high-level liquid waste / K.A. Venkatesan, V. Sukumaran, M.P. Antony, T.G. Srinivasa // J Radioanal Nucl Chem. – 2009 – Vol. 280. – N. 1, – 129–136.
80. Chitra, S. Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive wastes / S. Chitra, S. Viswanathan, S. V. S. Rao [et al.] // J. Radioanal Nucl Chem. – 2011. – Vol. 287. – P.955-960.
81. Tranter T. J. Evaluation of ionsiv<sup>TM</sup> IE-911 as a cesium removal option for ineel acidic tank waste / T. J. Tranter, R. D. Tillotson, T. A. Todd // Separ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 40. – N. 1-3. – P.157-170.
82. Tomasberger, T. Radiocesium removal from high level liquid waste and immobilisation in sodium silicotitanate for geological disposal / T. Tomasberger, A. C. Veltkamp, A. S. Booiij // Radiochim. Acta. 2001. – Vol. 89. – N. 3. – P.145-149.
83. Yakovenchuk, V.N.. Ivanyukite- Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T / V.N. Yakovenchuk, A.P. Nikolaev, E.A. Selivanova [et. al.] // American Mineralogist. – 2009. – Vol. 94. – P.1450-1458.

84. Yakovenchuk, V.N. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties / V.N. Yakovenchuk, E.A. Selivanova, G.Yu. Ivanyuk [et al.] // *Minerals as advanced materials I*; edited by S.V. Krivovichev. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – P. 27-35.
85. Yakovenchuk, V. N. Ivanyukite-Group Minerals: Crystal Structure and Cation-Exchange Properties / V. N. Yakovenchuk, E. A. Selivanova, S. V. Krivovichev [et al.] // *Minerals as Advanced Materials II*; edited by S.V. Krivovichev. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. – P. 205-211.
86. Wang, X. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data / X. Wang, A. J. Jacobson // *Chem. Commun.* – 1999. – N.11. – P.973 – 974.
87. Al-Attar, L. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials / L. Al-Attar, A. Dyer, R. Harjula // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13, – P. 2963-2968.
88. Al-Attar, L. Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers / L. Al-Attar, A. Dyer, A. Pajanen [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P.2969-2974.
89. Pavel C. C., Walter M., Poml P. Improvement of retention capacity of ETS-10 for uranyl ions by porosity modification and their immobilization into a titanosilicate matrix / C. C. Pavel, M. Walter, P. Poml // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P.3342-3346.
90. Pavel, C.C. Investigations on the ion exchange process of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> cations by ETS materials / C.C., Pavel, K. Popa // *Chemical Engineering Journal.* – 2014. – T. 245. – 288–294.
91. Ismail, N. Synthesis and characterization of titanosilicates from white sand silica and its hydrogen uptake / N. Ismail, I. Hamdy Abd El-Maksod, H. Ezzat // *International journal of hydrogen energy.* – 2010. – Vol. 35. – P.10359-10365.
92. Dadachov, M. S. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) Na<sub>3</sub>(Na,H)Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]·2.2H<sub>2</sub>O / M. S. Dadachov, O. Rocha, A. Ferreira [et al.] // *Chem. Commun.* – 1997. – P.2371-2372.
93. Литвин, Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов. – М.: Наука, 1984. – 184 с.
94. Chapman, D. M. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials / D. M. Chapman, A. L. Roe // *Zeolites.* – 1990. – Vol. 10. – P.730-741.
95. Harrison, W.T.A. Single-crystal structure of Cs<sub>3</sub>HTi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, a titanosilicate pharmacosiderite analog / W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D Stucky // *Zeolites.* – 1995. – Vol. 15. – P.408-412.
96. Behrens, E.A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, HM<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (M = H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), structural analogues of the mineral



- pharmacosiderite / E.A. Behrens, D. M. Poojary, A. Clearfield // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P.1236-1244.
97. Xu, H. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the  $(\text{K}_2\text{O})-(\text{Cs}_2\text{O})-(\text{SiO}_2)-(\text{TiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})$  system / H. Xu, A. Navrotsky, M. Nyman, T. M. Nenoff // Micropor. Mesopor. Mat. – 2004. – Vol. 72. – P.209-218.
98. Kostov-Kytin, V. New data on crystal chemistry of nano-sized microporous titanosilicates with pharmacosiderite structure / V. Kostov-Kytin, R. Nikolova, N. Nakayama, S. Simova, P. Tzvetkova // Compt. rend. Acad. bulg. Sci. – 2011. – Vol. 64. – N. 5. – P.684-692.
99. Vuono, D. Synthesis and characterization of self-bonded ETS-4 and ETS-10 pellets / D. Vuono, P. De Luca, Janos B. Nagy [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 10. – P.118-137.
100. Luca, V. Nb-substitution and  $\text{Cs}^+$  ion-exchange in the titanosilicate sitinakite / V. Luca, J.V. Hanna, M.E. Smith [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. –2002. – Vol. 55. – P.1-13.
101. Medvedev, D.G. Crystallization of Sodium Titanium Silicate with Sitinakite Topology: Evolution from the Sodium Nonatitanate Phase / D.G. Medvedev, A. Tripathi, A. Clearfield // Chemistry of materials. – 2004. – Vol. 16. – N. 19. – P.3659-3666.
102. Kostov-Kytin, V. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates / V. Kostov-Kytin, S. Ferdov, Yu. Kalvachev [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – Vol. 105. – P.232-238.
103. Ismail, N. Synthesis and characterization of titanosilicates from white sand silica and its hydrogen uptake / N. Ismail, I. H. A. El-Maksod, H. Ezzat // International journal of hydrogen energy. – 2010. – Vol. 35. – P.10359-10365 .
104. Valtchev, V. Synthesis of titanium silicate ETS-10: The effect of tetramethylammonium on the crystallization kinetics / V. Valtchev, S. Mintova // Zeolites. Vol. 14. – P.697-700.
105. Yang, X. Synthesis of microporous titanisilicate ETS-10 with  $\text{TiF}_4$  or  $\text{TiO}_2$  / X. Yang, J.-L. Paillaud, H. Kessler [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – Vol. 46. – P. 1-11.
106. Шагимурагов, Р.Р. Исследование влияния условий синтеза на характеристики пористой структуры титаносиликатов / Р. Р. Шагимурагов, В.А. Векелов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 2. – С.142-146.
107. Liua, L. Synthesis and adsorption properties of titanosilicates ETS-4 and ETS-10 from fly ash / L. Liua, R. Singhb, G. Li [et. al] // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 195. – P.340-345.

108. Yew-Choo Ng. Titanosilicate ETS-10 derived from rice husk ash / Yew-Choo Ng, Ching-Yih Jei, Mustaffa Shamsuddin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – Vol. 122. – P.195-200.
109. Герасимова, Л.Г. Титаносиликаты с каркасной структурой, синтез и сорбционные свойства / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Е.С. Щукина [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2014. – № 3. – С.21-27.
110. Пат. 2568699 Российская Федерация, МПК В01J 20/02, С01В 33/20. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. – № 2014126038/05; заявл. 26.06.2014 ; опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.
111. Пат. 2467953 Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С22В 3/08. Способ переработки титансодержащего концентрата / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, М.В. Маслова [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. – № 2011127614; заявл. 05.07.11; опубл. 27.11.2012. Бюл. № 33.
112. Лазарева, И.В. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты / И.В. Лазарева, Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова [и др.] // *ЖПХ*. – 2006. – Т. 79. – № 1. – P.18-21 .
113. Герасимова, Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // *Химическая технология*. – 2008. – № 6. – С.241-244.
114. Балицкий, В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования / В.С. Балицкий. – М: Недра, 1978. – 144 с.
115. WWW-МИНКРИСТ. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>.
116. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1916. – Vol. 38. – P.2221-2295.
117. Freundlich, H.M.F. Over the adsorption in solution / H.M.F. Freundlich // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1906. – Vol. 57. – P.385-471.
118. Алексахин, Р.М. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бархударов. – М.: Наука, 1990. – 368 с.
119. Рачкова, Н.Г. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве / Н.Г. Рачкова, И.И. Шуктомова. – СПб: НАУКА, 2006. – 146 с.

120. Dobrolyubskaya, T.S. Fluorescent Method, in *Analiticheskaya khimiya urana (Analytical Chemistry of Uranium)* / T.S. Dobrolyubskaya. Moscow: Nauka, 1962, – P.143-165.
121. Kuznetsov, V. I. Delicate photometrical determination of thorium with reagent arsenazo III / V. I. Kuznetsov, V. B. Savvin // *Radiochemistry*. – 1961. – Vol. 3. – P.79-86.
122. Starik, I.E. *Fundamentals of Radiochemistry*. s.l. / I.E Starik. Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1959. – 647 p.
123. Шульга, Ю.М. Термостимулированные превращения в бруктитосодержащих нанопорошках  $TiO_2$ , полученных гидролизом  $TiCl_4$  / Ю.М. Шульга, Е.Н. Кабачков, Д.В. Матющенко [и др.] // *Журнал технической физик.* – 2011. – Т. 81. – №1. – С.101-105.
124. Занавескин К. Л. Особенности химического и минерального состава черного кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения / Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Махин М. Н. [и др.] // *Обогащение руд.* – 2015. – № 5. – С.25-32.
125. Понарядов, А.В. Оценка неоднородности минералов ряда ильменит-рутил и продуктов их изменения рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализом: методическая рекомендация № 193 / А.В. Понарядов, И.Г. Быстров. – М.: ВИМС, 2017. – 25 с.
126. Мальков, Б.А Геология и минеральный состав Ярегской лейкоксеновой россыпи на Южном Тимане / Б.А. Мальков, И.В. Швецова. – Сыктывкар: Геопринт, 1997. – 23 с.
127. Раков, Э.Г. Свойства и реакции фторидов аммония / Э.Г. Раков, Е.И. Мельниченко // *Успехи химии.* – 1984. – Т. 53. – № 9. – С.1463-1492.
128. Раков, Э.Г. Фториды аммония / Э.Г. Раков. – М.: ВНИТИ, 1988. – 154 с.
129. Демьянова Л.П. Соотношение исходного сырья и фторирующего реагента в процессе очистки кремнеземсодержащего сырья / Л.П. Демьянова, А.С. Заева // *Теоретические основы химической промышленности.* – 2012. – Т. 46. – № 4. – С.458-462.
130. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – М.: Наука, 1981. – 160 с.
131. Юсупов, Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов / Т.С. Юсупов // *Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы.* – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. – С.23-27.
132. Болдырев, В.В. Механохимические явления при сверхтонком измельчении / В.В. Болдырев, В.И. Молчанов, Е.Г. Аввакумов // *Сборник науч. трудов ИГиГ СО АН СССР.* – 1971. – С.5-22.
133. Воскресенский, П.И. *Техника лабораторных работ* / П.И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. – 717 с.

134. Kraus, W. Powder Cell – A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the XRay Powder Patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – Vol. 29. – N. 3. – P.301-303.
135. Литвин, Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов. – М.: Наука, 1984. –184 с.
136. Корыткова, Э.Н. Влияние предыстории исходных веществ и условий гидротермального синтеза на кристаллизацию ультрадисперсного кремнезема / Э.Н. Корыткова, Л.Ф. Чепик, И.А. Машенко [и др.] // *Неорганические материалы.* – 2002. – Т. 38. – № 3. – С.293-302.
137. Хомяков, А.П. Паранатисит  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  – новый минерал / А.П. Хомяков, Л.И. Полежаева, Е.В. Соколова // *Зап ВМО.* – 1992. – № 6. – С.133-137.
138. Меньшиков, Ю.П. Природный тетрагональный титаносиликат натрия – натисит / Ю.П. Меньшиков, Я.А. Пахомовский, Е.А. Гойко [и др.] // *Новые минералы и первые находки в СССР.* – 1974. – Ч.104. – С. 314-317.
139. Меньшиков, Ю.П. Ситинакит  $\text{Na}_2\text{KTi}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал / Ю.П. Меньшиков, Е.В. Соколова, Ю.К. Егоров-Тисменко [и др.] // *Зап ВМО.* – 1992. – № 1. – С.94–99.
140. Лебедев, М. С. Аспекты применения инфракрасной спектроскопии алюмосиликатных сырьевых компонентов в строительном материаловедении / М. С. Лебедев, И.В. Жерновский, Е.В. Фомина [и др.] // *Технические науки – от теории к практике.* – 2013. – № 24. – С.94-105.
141. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: Издательство «МГУ», 1967. – 190 с.
142. Шишелова, Т.И. Вода в минералах: учеб. Пособие / Т.И. Шишелова, Т.В. Созинова, А.Н. Коновалова . – М.: Издательство «Академия Естествознания», 2010.– 47 с.
143. Chaisena, A. Synthesis of sodium zeolites from lampang diatomite applied for ammonium ion removal / A. Chaisena. – Thailand: Submitted of Philosophy in Chemistry, 2004. – 161 p.
144. Pirson. A.. Synthesis of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  xerogels by sol-gel process / A. Pirson, A. Mohsine, R. Marcot [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 1995. – N. 4. – P.179-185.
145. Иванов-Шиц, А.К. Материалы ионники твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц [и др.] // *Природа.* – №12. – 2003. – С.35-43.
146. Sieradzki, A. Thermal properties of  $\text{Er:Li}_2\text{TiGeO}_5$  ferroelastic ceramics / A. Sieradzki, D. Szewczyk, A. Gaḡor [et al.] // *Ceramics International.* – 2014. – Vol. 40. – P.8027-8031.

147. Кулагин, В.А. Переработка отработавшего ядерного топлива / В.А. Кулагин, Т.А. Кулагина, А.И. Матюшенко // Журнал сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2013. – Т. 6. – № 2. – С.123-149.
148. Orlova, A. I. Praseodymium and neodymium phosphates  $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$  of whitlockite structure. Preparation of a ceramic with a high relative density / A. I. Orlova // Radiochemistry. – 2014 – Vol. 56 – N.4 – P.380-384.
149. Chukanov, N.V. Infrared spectra of mineral species / N.V. Chukanov. – Springer Geochemistry: Mineralogy, 2014. – Vol. 1. – 1707 p.
150. Bernardo, J.G. Peak Separation by Derivative Spectroscopy Applied to FTIR / J.G. Bernardo // Analysis of Hydrolized Silica. – 2008. – Vol. 8. – N. 13. – P.1582-1594.
151. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – N. 77. – P.3865-3868.
152. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – N. 3. –P.1758-1775.
153. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E Blöchl // Phys. Rev. B. – 1994. – N. 50. – P.17953-17 979.
154. Kresse, G. Ab-initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // J. Phys. Rev. – 1994. – N. 49. – P.14251-14269.
155. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.Compu / G. Kresse, J. Furthmuller // Mater. Sci. – 1996. – N. 6. – P.15-50.
156. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. – 1993. – N. 48. – P.13115-13118.
157. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // J. Phys. Rev. – 1996. – N. 54. – P. 11169-11186.
158. Zhu, H.X. Electronic structures and optical properties of rutile  $\text{TiO}_2$  with different point defects from DFT +U calculations / H.X. Zhu, P.X. Zhou, X. Li [et.al.] // Phys. Letters A. – 2014. – N. 378. – P.2719-2724.
159. Beridze, G. Benchmarking the DFT+U Method for Thermochemical Calculations of Uranium Molecular Compounds and Solids / G. Beridze, P.M. Kowalski // J. Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 118. – N. 50. – P.11797-11810.
160. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – N. 12. – P.5188-5192.

161. Ochs, M. Sorption Values for Thorium, Uranium, Plutonium, Neptunium, and Protactinium / M. Ochs, D. Mallants, L. Wang // Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete. – 2015. – P.121-170.
162. Neck, V. Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide – application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation / V. Neck, R. Müller, M. Bouby [et.al.] // Radiochim. Acta. – 2002. – N. 90. – P.485-494.
163. Oleksiienko, O. Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange – A review / O. Oleksiienko, C. Wolkersdorfer, M. Sillanpää // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 317. – P.570-585.
164. Пат. 2032756 Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки лейкоксеновых концентратов / Б.А.Остащенко, И.Н.Бурцев; Н.Н.Усков; заявитель и патентообладатель Б.А.Остащенко, И.Н.Бурцев; Н.Н.Усков. – № 5048368/02; заявл. 16.06.1992; опубл. 10.04.1995.