

## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТИТАНОСИЛИКАТА СО СТРУКТУРОЙ КОРОБИЦЫНИТА

Герасимова Л. Г.<sup>1</sup>, Николаев А. И.<sup>2</sup>, Самбуров Г. О.<sup>2</sup>, Щукина Е. С.<sup>1</sup>, Маслова М. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИХТРЭМС КНЦ РАН; <sup>2</sup>КНЦ РАН, Апатиты

Некоторые литературные источники приводят данные по использованию при получении щелочных титаносиликатов в качестве исходных структурообразующих компонентов (титан и кремний) гидроксидных и даже оксидных соединений порошков [1, 2]. В этом есть как недостатки, так и преимущества. В частности, к преимуществам можно причислить отказ от достаточно «капризного» жидкофазного золь-гель метода получения титаносиликатного прекурсора для гидротермального синтеза, что позволит значительно упростить процесс получения сорбента в целом.

Целью работы является получение композиционного гидратированного титаносиликатного осадка и его использование для синтеза щелочных титаносиликатов.

Для получения титаносиликатного осадка (ТСО) в гидратированной форме использовали сфеновый концентрат ( $\text{TiO}_2$  31.1 мас %), измельченный в шаровой мельнице и 30 %-ную соляную кислоту, которые смешивали при соотношения массы концентрата (Т) к объему кислоты (Vж) равном 1:3 и выдерживали при перемешивании в режиме кипения в течение 10–12 ч [3, 4]. В указанных условиях титан и кремний формируются в виде осадка ТСО, а кальций остается в солянокислотной жидкой фазе. ТСО отмывали водой от маточного раствора, после чего осадок разделяли на две фракции. Первая фракция (1) отмыва

от минеральных частиц не вскрытого концентрата, а во второй (2) присутствует примесь минеральной фазы ~5 %. Полученные порошкообразные осадки ТСО сушили в течение 24 ч на воздухе. На рисунке 1 представлена рентгенограмма ТСО (общая фракция), свидетельствующая о наличии в нем двух фаз: кристаллической, соответствующей рутилу (межплоскостное расстояние  $d$  – 3.23, 2.47, 2.175, 1.684) и рентгеноаморфной фазе кремнезема. ТСО – представляет собой порошок белого цвета. Химический состав порошка ТСО, прокаленного в муфельной печи при 850 °С в течение 3 ч приведен в таблице 1.

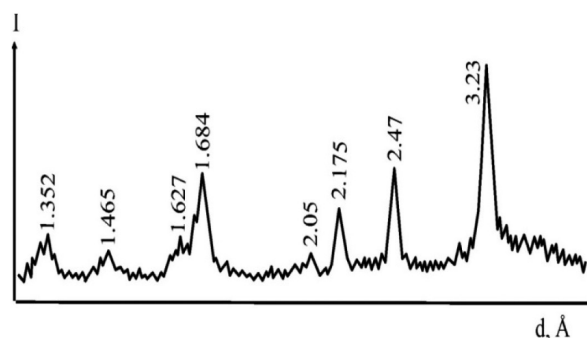


Рис. 1. Дифрактограмма просушенного на воздухе ТСО

Подсушенный на воздухе порошок ТСО использовали для синтеза щелочных титаносиликатов. Для этого в предварительно приготовленный раствор силиката натрия (содержание  $\text{SiO}_2$  125 г/л) с добавкой натриевой

и калиевой щелочи помещали навеску порошка ТСО. Суспензию перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре или при 50 °С. Приготовленную смесь переливали в лабораторный автоклав (рабочая емкость вкладыша 70 мл), нагревали до 200 °С и выдерживали в течение 3 суток. После охлаждения сформировавшийся осадок отделяли фильтрованием от жидкой фазы (рН фильтратов 12.48–12.84), промывали водой и сушили при 65–70 °С. Подробно условия проведения экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 1

**Химический состав исследуемых фракций ТСО, прокаленных при 850 °С (мас. %)**

Фракция	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	ппп*
1	54.19	44.11	0.47	0.23	0.16	0.34	0.08	9.05
2	51.7	46.20	0.49	0.23	0.24	0.50	0.13	8.87

Примечание: Измерения выполнены методом рентгенофлуорисцентного анализа на спектрокане МАКС-G-V. \*ппп – потери воды (связанной и свободной) и других летучих примесей, в частности, хлорсодержащих.

Таблица 2

**Условия экспериментов по получению щелочных титаносиликатов из ТСО (объем исходной смеси 60 мл)**

Номер опыта	Условия приготовления Ti-Si прекурсора	фракция ТСО	рН исх.	рН кон.	Сод-ние SiO <sub>2</sub> в ф-те, г/л	Сод-ние Na/K в ф-те, г/л	РФА
1.1	t – 20 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4,5 NaOH, KOH – нет	легкая	12.03	12.57	56.09	46.0/–	Кристаллическая и аморфная фазы
1.2	t – 50 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4,5 NaOH, KOH – нет	легкая	12.04	12.52	51.68	46.4/–	Кристаллическая фаза
2.1	t – 20 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4 NaOH, KOH – нет	тяжелая	12.05	12.48	49.08	46.0/–	Кристаллическая и аморфная фазы
2.2	t – 50 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4, NaOH, KOH – нет	тяжелая	12.05	12.42	55.45	50.2/–	Кристаллическая фаза
3.1	t – 20 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4,5 TiO <sub>2</sub> : KOH – 1:1	легкая	12.71	12.75	44.54	42.8/11.5	Кристаллическая фаза
3.2	t – 50 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4,5 TiO <sub>2</sub> : KOH – 1:1	легкая	12.69	12.75	55.96	46/12.0	Кристаллическая фаза
4.1	t – 20 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4 TiO <sub>2</sub> : KOH – 1:1	тяжелая	12.65	12.84	49.73	43.0/13.1	Кристаллическая фаза
4.2	t – 50 °С TiO <sub>2</sub> : SiO <sub>2</sub> = 1:5, TiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1:4 TiO <sub>2</sub> : KOH – 1:1	тяжелая	12.69	12.70	57	50.5/13.0	Кристаллическая фаза

На рисунке 2 представлены дифрактограммы синтезированных порошков (просушены на воздухе при 20 °С). Фазовый состав порошков включает фазу, соответствующую формуле Na<sub>3</sub> (TiNb)<sub>2</sub> (Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) (O, OH).3–4H<sub>2</sub>O, подобной минералу *коробицыниту* с ромбической структурой или его структурному аналогу *ненадкевичиту* (рис. 3, 4). По данным авторов статьи [5] в каналобразных полостях каркасной постройки этих минералов располагаются атомы Na и молекулы воды, что сближает их с цеолитами. При этом соотношение Si / (Ti+Nb) (составляющие каркаса) выдерживается достаточно строго и соответствует 2.

Нижняя по условиям опыта 1.1, верхняя – опыта 3.1 (табл. 2)

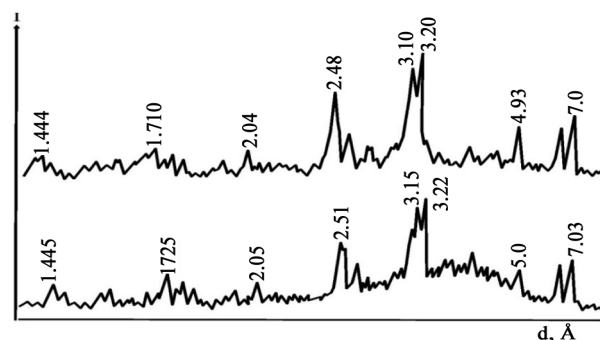


Рис. 2. Дифрактограммы образцов синтетического коробицынита-ненадкевичита.

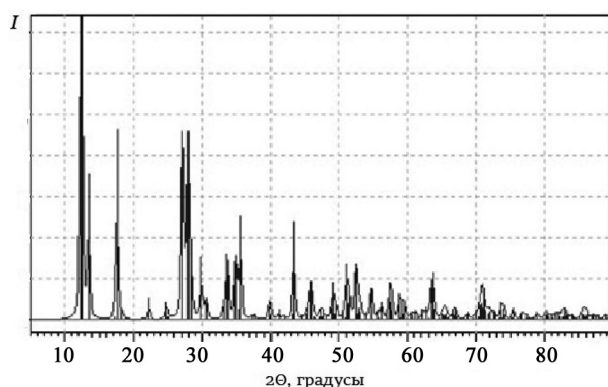


Рис. 3. Дифрактограмма ненадкевичита [5]

Влияние условий получения щелочного титаносиликата, в частности состава ТСО, температурных и концентрационных параметров получения щелочного прекурсора сводятся к следующему (табл. 3). Добавка в щелочную смесь избыточного количества щелочи в виде NaOH и КОН способствует при гидротермальной обработке более полному структурированию титаносиликатного геля в виде кристаллического осадка. При этом температурный режим подготовки прекурсора (20 °С и 50 °С) практически не влияет на фазовый состав конечного продукта. Отсутствие избыточного количества щелочей в геле, полученном из «легкой» фрак-

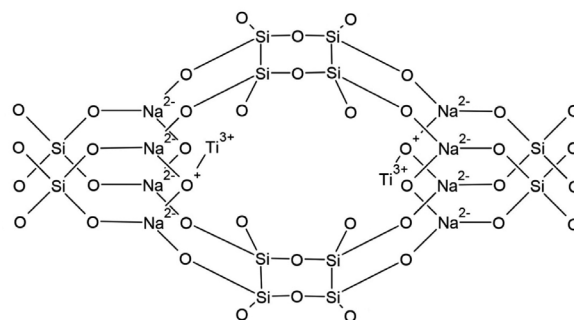


Рис. 4. Структура ненадкевичита

Изучено поведение синтезированных титаносиликатов при их термической обработке (200 °С, 500 °С и 800 °С). Под влиянием температурного воздействия (рис. 5) происходит деградация первичной структуры с ее постепенной амортизацией и последующим формированием новых кристаллических фаз. Отмечено, что при 800 °С начинается спекание частиц образцов. В таблице 3 приведен фазовый состав образцов при различной температуре обработки.

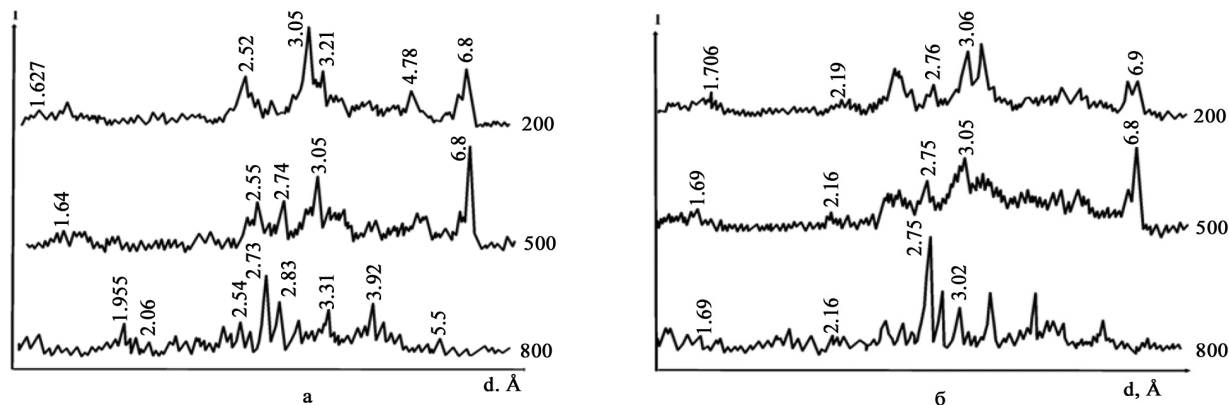


Рис. 5. Изменение фазового состава при термической обработке щелочных титаносиликатов, полученных с использованием а – ТСО (1), б – ТСО (2)

Таблица 3

**Характеристика фазового состава образцов при различной термообработке**

Образец	Фазовый состав по данным РФА			
	20 °С	200 °С	500 °С	800 °С
1.1	Рентгеноаморфная фаза и аналог минерала коробицынит $\text{Na}_3[\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}]\text{Si}_2\text{O}_6\text{O}_{0.38}\text{OH}_{0.61} \cdot 1.85 \text{H}_2\text{O}$ d, Å 7.03, 6.5, 5.0, 3.22, 3.15, 3.11, 2.51	Аналог минералу ненадкевичит слабые рефлексы на рентгенограмме	Аналог минералу ненадкевичит слабые рефлексы на рентгенограмме	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 +$ $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7 = 1:1$
3.1	Аналог минералу коробицынит $\text{Na}_{0.86}\text{K}_{1.75}[\text{Ti}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}]\text{Si}_2\text{O}_6\text{O}_{1.21}\text{OH}_{0.79} \cdot 1.78 \text{H}_2\text{O}$ d, Å 7.0, 6.4, 4.93, 3.2, 3.10, 2.48	Аналог минералу ненадкевичит слабые рефлексы на рентгенограмме	Аналог минералу ненадкевичит слабые рефлексы на рентгенограмме	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9 +$ $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7 = 2:1$

Определена сорбционная способность двух образцов синтезированных щелочных титаносиликатов. Для этого воздушносухие образцы сушили дополнительно при температуре 65 °C в течение 20 ч. Емкость сорбента устанавливали по известной методике [6]. В качестве сорбата использовали раствор хлорида стронция с исходной концентрацией 1.43 г/л по Sr. С помощью атомно-абсорбционного спектрометра AAnalyst 400 установлено, что сорбент № 1.1

сорбирует 62 мг/г, а сорбент № 3.1–112 мг/г Sr. Присутствие в структуре щелочных титаносиликатов переходного элемента в виде ниобия может положительно сказаться на фотокаталитических свойствах титаносиликата.

Вопросы, связанные с изучением поверхностных, сорбционных и фотокаталитических свойств титаносиликатов со структурой подобной минералу коробицынит-ненадкевичит, будут решаться при выполнении дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lue X., Thomas J. K. Synthesis of microporous titanositicates ETS-10 and ETS-4 using solid  $\text{TiO}_2$  as the source of titanium // Chemical Communication, 1996. P. 1435.
2. Kim S. D., Noh S. H., Kim W. J. Alkali effect and kinetic studies on the crystallization of a small pored titanium silicate molecular sieve, ETS-4 using different sources of silica and titanium under stirring // Microporous and mesoporous materials, 2003. № 65. P. 165–175.
3. Герасимова Л. Г., Петров В. Б., Быченя Ю. Г., Охрименко Р. Ф. Изучение взаимодействия сфена с соляной кислотой // Химическая технология, 2005. № 9. С. 26.
4. Мельник Н. А., Герасимова Л. Г. Николаев А. И. и др. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка // Экология промышленного производства, 2015. № 1. С. 54–58.
5. Леков И. В., Чуканов Н. В., Хомяков А. П., Цветаева Р. С., Кучериненко Я. В., Неделько В. В. Коробицынит  $\text{Na}_{3-x}(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{SL}, 012](\text{OH}, \text{O})_2 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал из Ловозерского массива, Кольский полуостров // ЗВМО, 1999. № 3. С. 72–79.
6. ГОСТ 33627–2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов. М.: Стандартинформ, 2016.