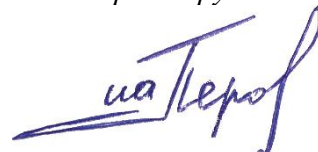


На правах рукописи



Перовский Игорь Андреевич

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

Специальность 25.00.05 – «Минералогия, кристаллография»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар – 2020

Работа выполнена в Институте геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

Научный руководитель: Асхабов Асхаб Магомедович, академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар

Официальные оппоненты: Пирогов Борис Иванович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»), г. Москва

Житова Елена Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией минералогии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН), г. Петропавловск-Камчатский

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр "Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук" (ИГ КарНЦ РАН), г. Петрозаводск

Защита диссертации состоится «10» февраля 2020 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ им. А.П. Виноградова СО РАН) по адресу: 664033, а/я 304, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук на сайте ИГХ им. А.П. Виноградова СО РАН (<http://www.igc.irk.ru>)

Факс: (3952) 42-70-50; e-mail: korol@igc.irk.ru

Автореферат разослан «__» 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук



Е.В. Канева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Лейкоксен Ярегского месторождения (Южный Тиман) является полиминеральным агрегатом – продуктом изменения ильменита, реже титанита, перовскита и других минералов титана. Основными минеральными компонентами лейкоксена являются рутил, анатаз и кварц, находящиеся в тонком сростании. Высокое содержание кремнезема (до 45 % SiO_2) в лейкоксеновых концентратах не позволяет использовать их для получения пигментного TiO_2 и в металлургии титана без предварительного обескремнивания. Предпринимавшиеся до сих пор попытки обескремнивания руд традиционными способами (физическая сепарация, автоклавное выщелачивание) оказались бесперспективными из-за образования большого количества не утилизируемых отходов, аппаратных 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 удастся получать не только высокотитановые концентраты (свыше 80 % 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 ($\text{Na}_8[\text{Ti}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_{13}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), 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 SiO_4 -тетраэдров, в полостях и каналах которых локализованы внекаркасные катионы, анионы и молекулы воды. Такое строение обеспечивает устойчивость к агрессивным средам, обратимость процессов регидратации и катионного обмена, что позволяет использовать титаносиликаты как сорбенты, в том числе радионуклидов.

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 выокотитановых 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 (TiO_2 свыше 80 %) и низкокремнистые (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

относительной простотой и низкой стоимостью исходных компонентов, а также возможностью получения целевого продукта (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 % TiO_2 и менее 2 % 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 (рН>13).

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

Результаты диссертационной работы докладывались на 12 всероссийских и 3 международной 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); I 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).

Публикации.

По результатам представленной работы было 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.

Личный вклад автора заключается в разработке фтораммонийного способа обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения и условий синтеза титаносиликатов с каркасной и слоистой структурами (ситинакита, натисита, паранатисита) на основе отходов обогащения лейкоксенового сырья. 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 ИГ 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.И.К. 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 литературы. Работа содержит 75 рисунков, 27 таблиц и 21 формулу. Список литературы, включающий зарубежные и российские публикации, включает 164 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, важности и перспективности разработки новых технологий переработки лейкоксеновых руд Ярегского нефтетитанового месторождения, а также получения синтетических аналогов природных минералов (титаносиликатов) из отходов переработки титановых руд. Сформулированы цель и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту. Отражены личный вклад автора и степень апробации результатов.

В **первой главе** приведен обзор месторождений титановых руд Республики Коми, которые рассматриваются как наиболее привлекательные источники титана в России.

Проанализирована научно-техническая литература по переработке флотационных лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения. Сравнительная оценка предложенных ранее технологических решений свидетельствует о большом потенциале для внедрения инновационных технологий переработки руд, о возможности использования природных источников титана и кремния с целью синтеза новых соединений.

Приведены сведения о строении титаносиликатов и направлениях их практического применения. Рассмотрены особенности получения титаносиликатов гидротермальным методом с применением органических и неорганических компонентов. Обоснованы перспективы и возможности применения в их синтезе природных источников титана и кремния для уменьшения себестоимости синтетических титаносиликатов.

Во **второй главе** приводится описание использованных в работе материалов и реактивов, изложены методики активирования и фторирования основного объекта исследования – флотационного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (предоставленного АО «СИТТЕК»), а также дано описание методов исследования.

Методика обескремнивания лейкоксенового концентрата фторидными комплексами включает в себя механоактивацию концентрата, проведение фторирования при температуре 300 °С и водное выщелачивание для перевода неразложившихся фторидных комплексов в раствор. После выщелачивания образующуюся пульпу разделяли на два продукта: тяжелая фракция – концентрат; маточный раствор. Эксперименты по фторированию проводились с использованием трубчатой печи, оснащенной системой сбора газообразных продуктов. Для механоактивации концентрата использовались дезинтегратор ДСЛ–115 и центробежный стиратель ЦИ–03.

Представлен метод гидротермального синтеза титаносиликатов из отходов переработки титановой руды. В качестве прекурсора использовался гидратированный осадок, полученный в результате контролируемого гидролиза маточного раствора. Навеска гидратированного осадка, с разным мольным соотношением исходных компонентов $TiO_2:SiO_2$, смешивалась с раствором

минерализатора NaOH и помещалась в автоклавах с тефлоновым вкладышем (степень заполнения 80 %) на 12 часов. Для установления температурных границ формирования титаносиликата синтез проведен при температурах 210, 230 и 250 °С.

Третья глава посвящена физико-химическим процессам обескремнивания флотационного лейкоксенового концентрата с применением гидрофторида аммония (NH₄HF₂) в качестве фторирующего агента.

Особенностью вещественного состава концентрата является его химический состав, представленный: TiO₂ – 47 %, SiO₂ – 43 %, Al₂O₃ – 6 %, Fe₂O₃ – 3 %, 1 % – примеси. По данным оптико-минералогического исследования концентрат содержит лейкоксен (69.5 %), кварц (24 %), анатаз (4 %), магнетит (1.5 %) и рутил (менее 1 %). Минералого-технологические характеристики лейкоксена позволили рассматривать концентрат как смесь простых оксидов титана и кремния, а их взаимодействие с гидрофторидом аммония описать реакциями (1-4):



Механизм взаимодействия основных компонентов и выбор температурного режима фторирования осуществлялись с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии следующих систем: NH₄HF₂; SiO₂ (кварц) – NH₄HF₂; TiO₂ (рутил) – NH₄HF₂; лейкоксен – NH₄HF₂. По результатам проведенных исследований температурный режим обескремнивания лейкоксенового концентрата включал: подъем температуры до 220 °С со скоростью 10 °С/мин и дальнейший нагрев до 300 °С при скорости 2 °С/мин (с изотермической выдержкой в течение 30 минут на каждом участке). По окончании фторирования проводилось водное выщелачивание для перевода неразложившихся фторидных комплексов в раствор.

Изучение влияния расхода фторирующего реагента показало, что избыток агента, как и его недостаток, негативно сказывается на степени вскрытия. Наиболее полное обескремнивание достигается при соотношении концентрата к гидрофториду аммония, равном 1:1.5 (табл. 1). По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что полиминеральное строение зерен лейкоксена препятствует его вскрытию в ходе фторидной переработки, а часть кварца остается в виде невскрытых включений.

Таблица 1 – Изменение состава лейкоксенового концентрата в зависимости от концентрации фторирующего агента в смеси

Отношение ЛК / ГДФТ	Содержание оксидов, масс. %										Масса остатка, %
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	K ₂ O	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	SrO	
1 : 0	47.02	42.65	6.54	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

Показано, что интенсификация процесса разложения и вскрытия лейкоксена служит его тонкое измельчение (механоактивация). Механоактивация концентрата осуществлялась с помощью центробежного истирания (измельчение в течение 30 минут) и дезинтеграции за 1 проход (однократная дезинтеграция) и за 2 прохода (двукратная дезинтеграция).

По данным гранулометрического анализа эффективное разрушение зерен лейкоксена происходит уже при однократной обработке в дезинтеграторе (рис. 1). При этом дезинтеграция приводит к разрушению зерен лейкоксена по поверхностям срастания минералов, что отражает типоморфные особенности лейкоксена как полиминерального микроагрегата. В свою очередь, центробежное измельчение вызывает разрушение агрегатов и составляющих их минералов, с существенным вкладом транскристаллитного разрушения. Такое разрушение, по данным РФА, вызывает ослабление рефлексов основных фаз. При этом полной аморфизации материалов не происходит.

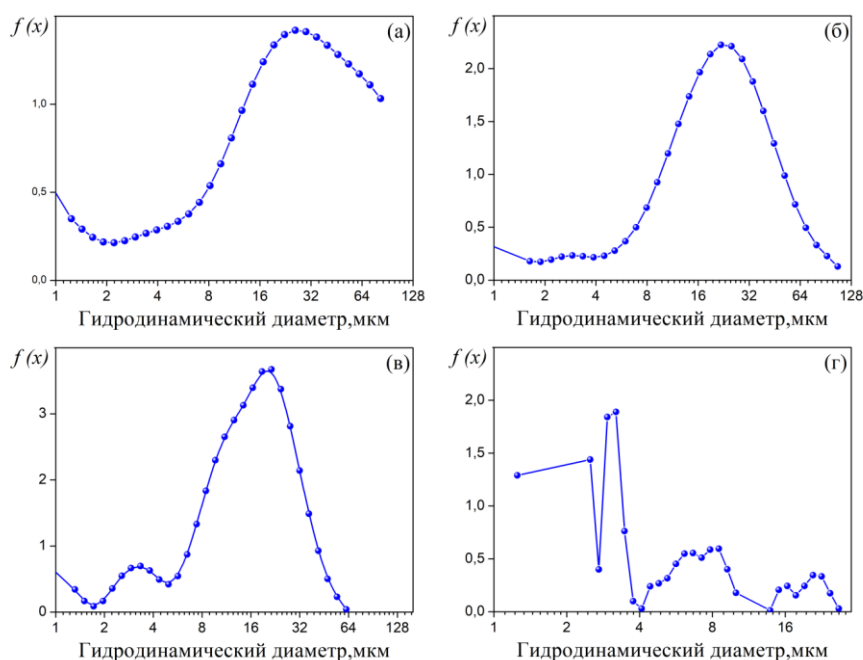


Рисунок 1 – Кривые плотности распределения частиц механоактивированного лейкоксена: а – исходный концентрат; б – однократная дезинтеграция; в – двукратная дезинтеграция; г – центробежное истирание

Рентгенофлуоресцентный анализ материала из различных классов крупности, выделенных методом седиментации, показал, что в крупных классах накапливаются минералы титана (рис.2), а в более мелких классах - кварц. Полученные результаты подтверждают механизм раскрытия лейкоксенового агрегата при дезинтеграции, а именно – при разрушении агрегата лейкоксена высвобождается кварц, расположенный в пустотах сагенитовой решетки. Более высокий выход кварца в мелких классах крупности, в случае центробежного истирания, объясняется переизмельчением материала и селективным разрушением частиц кварца.

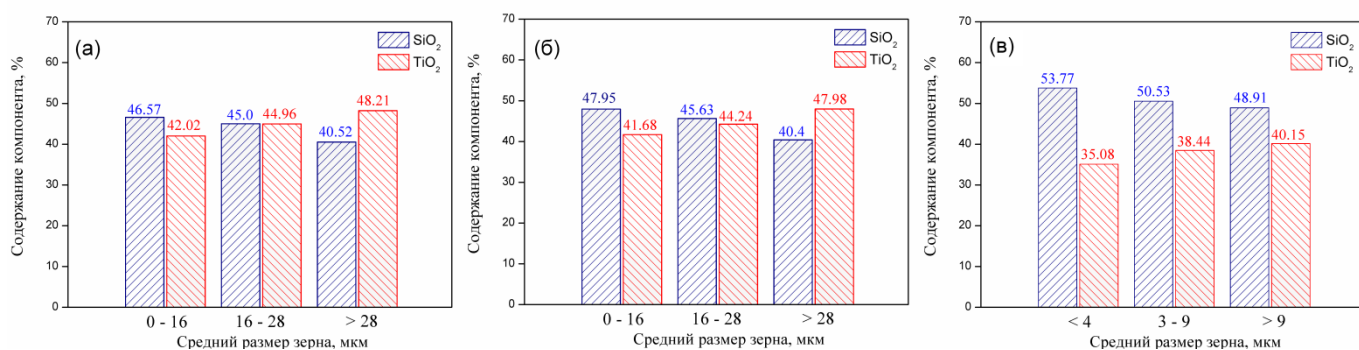


Рисунок 2 – Изменение процентного содержания SiO₂ - TiO₂ при изменении среднего размера зерна лейкоксенового концентрата: а – однократная дезинтеграция; б – двукратная дезинтеграция; в – центробежное истирание.

По данным дифференциально-термического анализа установлено, что механоактивация приводит к смещению основных процессов фторирования лейкоксенового концентрата (плавление фторида аммония, образование промежуточной гептофазы (NH₄)₃SiF₆F, разложение фазы (NH₄)₃SiF₆F до фазы (NH₄)₂SiF₆) в низкотемпературную область – на 20 °С ниже. При этом процесс сублимации (NH₄)₂SiF₆ сопровождается эндоэффектом в области 270–280 °С для всех образцов, что не позволяет изменить температурный режим фторирования (рис.3).

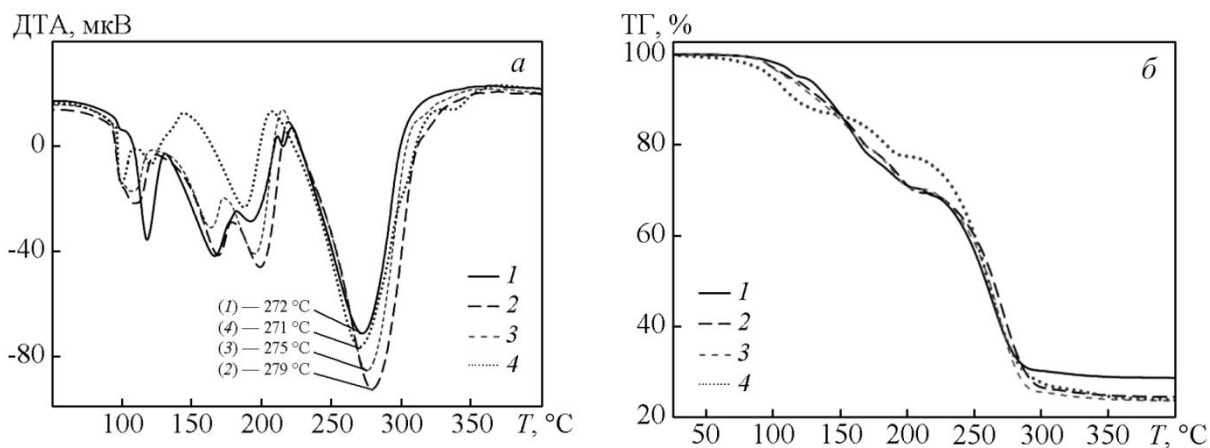


Рисунок 3 – Кривые ДТА (а) и ТГ (б) смесей лейкоксена с NH₄HF₂: 1 – исходный концентрат; 2 – однократная дезинтеграция; 3 – двукратная дезинтеграция; 4 – центробежное истирание.

По результатам процесса фторирования механоактивированных концентратов установлено, что дезинтеграция способствует более полному раскрытию лейкоксеновых агрегатов (табл. 2). При этом доступность частиц кварца для фторирующего реагента становится наилучшей, что приводит к более полному обескремниванию. Обработка лейкоксеновых концентратов в центробежных измельчителях приводит к активации поверхности минералов и обуславливает раннее формирование фторидных фаз титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и снижению выхода целевого продукта.

Таблица 2 – Химический состав продуктов обескремнивания лейкоксенового концентрата

Образец	Содержание оксидов, масс. %									
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	K ₂ O	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	SrO
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

Таким образом, изложенные в главе 3 материалы, позволили сформулировать первое защищаемое положение: *«С учетом минералогических особенностей лейкоксена Ярегского месторождения предложена фторидная технология комплексной переработки и использования титановых руд. Эта технология включает однократную дезинтеграцию лейкоксеновых концентратов с последующим низкотемпературным фторированием при 300 °С и водным выщелачиванием и позволяет получить высокотитановые концентраты, содержащих более 80 % TiO₂ и менее 2 % SiO₂».*

В **четвертой главе** представлены результаты гидротермального синтеза аналогов природных титаносиликатов - ситинакита, натисита, паранатисита. Гидратированный осадок для синтеза титаносиликатов получен методом контролируемого гидролиза маточных растворов, образующихся в процессе фторидного обескремнивания лейкоксенового концентрата. Основными компонентами гидратированного осадка являются Si, Ti, а примесными – Fe, Al, Ca, K, F. При синтезе титаносиликатов регулировалось соотношение Si и Ti в гидратированном осадке посредством различных способов механоактивации исходного лейкоксена (табл. 3).

Таблица 3 – Химический состав гидратированных осадков

Образец	Содержание оксидов, масс. %					
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca ₂ O	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

Титаносиликат со структурой натисита синтезирован из осадка, содержащего 28 % TiO₂ и 64 % SiO₂ и раствора NaOH с концентрацией: 0.35; 0.7; 1.0; 1.5; 2.0 моль/дм³. В таблице 4 представлены количественные соотношения основных компонентов для синтеза. Рентгеноструктурное исследование внутри серии позволили выявить ряд структурных преобразований: титанат натрия – паранатисит – натисит. При этом кристаллизация фазы натисита начинается при 12-часовой продолжительности синтеза, в то время как обычная продолжительность синтеза для подобных фаз составляет более 24 часов.

Таблица 4 – Мольное соотношение компонентов реакционной смеси при синтезе натисита

№	Мольное отношение компонентов				Сформированная фаза
	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ 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

Титаносиликат со структурой ситинакита был получен в процессе автоклавного синтеза из композиций состава: 1 TiO₂ – 1.2 SiO₂ – xNa₂O – 656 H₂O, где x = 6 и 8. Повышение концентрации щелочи приводит к росту кристалличности фазы, что подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии. Исследование температурных границ образования фазы ситинакита показало, что кристаллизация ситинакита происходит уже при температуре 210 °С, а увеличение температуры до 250 °С способствует повышению кристалличности образца с формированием кубических и короткопризматических кристаллов размером от 0.1 до 1 мкм (рис. 4–5).

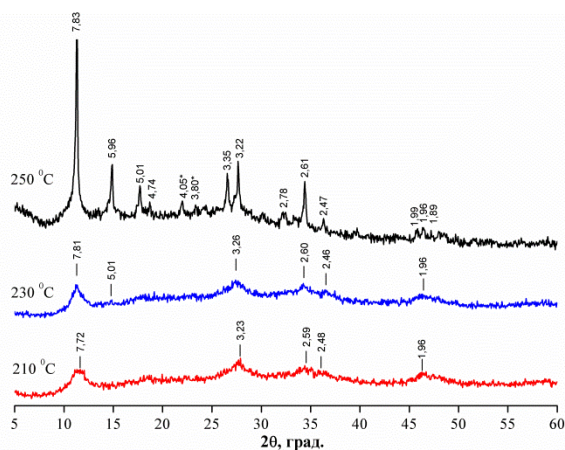


Рисунок 4 – Температурная эволюция кристаллической структуры ситинакита, синтезированного из гидратированного осадка в растворе NaOH с концентрацией 1.5 моль/дм³.

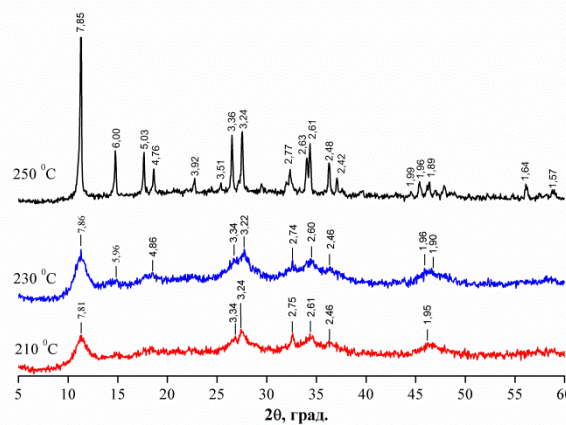


Рисунок 5 – Температурная эволюция кристаллической структуры ситинакита, синтезированного из гидратированного осадка в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/дм³.

Пятая глава посвящена кинетическим и морфологическим закономерностям процессов роста кристаллов натисита. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и РФА установлено, что увеличению времени синтеза с 6 до 24 часов (при соотношении основных компонентов $1 \text{ TiO}_2 - 3 \text{ SiO}_2 - 17.14 \text{ Na}_2\text{O} - 1269.84 \text{ H}_2\text{O}$) приводит к минералого-структурным преобразованиям фазы паранатисита в натисит.

Установлено, что 6 часовая синтез приводит к формированию агрегатов, слабоупорядоченных кристаллитов паранатисита, имеющих по данным АСМ лишь фрагменты плоских участков граней пинакоида. На этих гранях обнаруживаются ступени роста, высота самых тонких из них составляла 6 нм, а самых крупных – до 125 нм. Для паранатисита с параметрами элементарной ячейки $a=6.5\text{Å}$, $c=5.07\text{Å}$, они являются макроступенями. Тенденция к макроступенчатому росту свидетельствует о быстрой кристаллизации в условиях высокого пересыщения. Значительная часть синтезированного образца состоит из глобулоподобных агрегатов, отдельные элементы которых имеют размер от 70 до 100 нм. Осаждение глобул по данным АСМ произошло позже, чем образовались ступени роста.

Увеличение времени синтеза до 24 часов, как и повышение общей щелочности системы, приводит к трансформации паранатисита в натисит. Образец структурного аналога натисита, полученный при «24 часах», представлен двойниками прорастания типа «крест», образованными двумя тетрагональными призмами. Данные АСМ позволяют сделать вывод о формировании двойников на начальном этапе по механизму слоистого роста. Ярко выраженный слоистый характер кристаллической структуры натисита обуславливает высокую спайность в одном направлении и дает возможность для двойникования. Качественное доращивание кристаллов натисита, без твердых включений и шероховатостей в наноразмерном

масштабе, способствует формированию каналов проводимости, что позволяет использовать натисит в синтезе функциональной высокотехнологичной керамики с суперионной проводимостью.

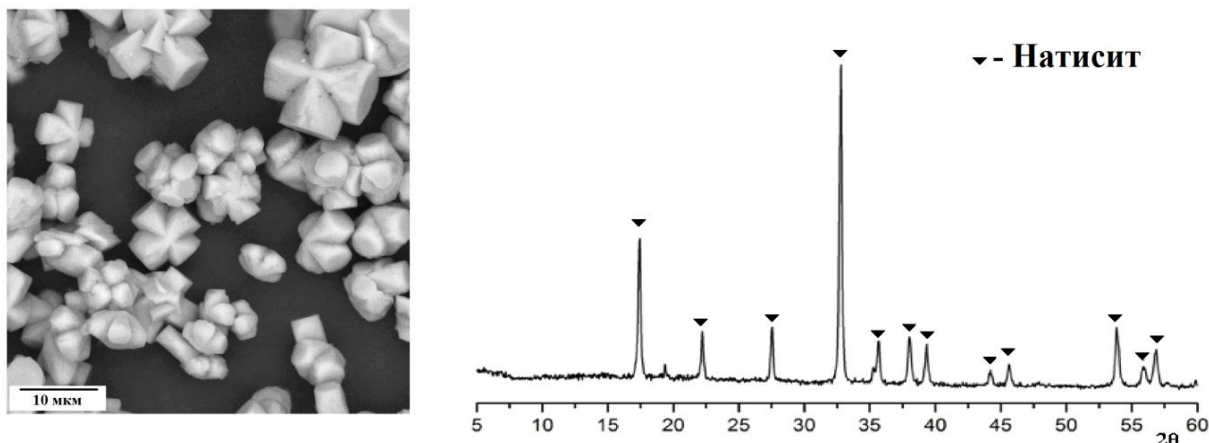


Рисунок 6 – Морфология и рентгенограмма натисита, полученного при 250 °С и 24 часовом синтезе.

Материалы, представленные в главах 4 и 5, позволяют, сформулировать второе защищаемое положение: *«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 (рН>13)».*

Шестая глава посвящена изучению сорбционных свойств синтетического титаносиликата со структурой ситинакита. Перспективность применения титаносиликата в сорбционных процессах установлена на высококристаллическом ситинаките (полученный при 250 °С) характеризующегося невысокой удельной поверхностью 79 м²/г. По данным СЭМ, титаносиликат представлен хорошо сформированными кубовидными и короткопризматическими кристаллами размером 0.1–3 мкм (рис. 7).

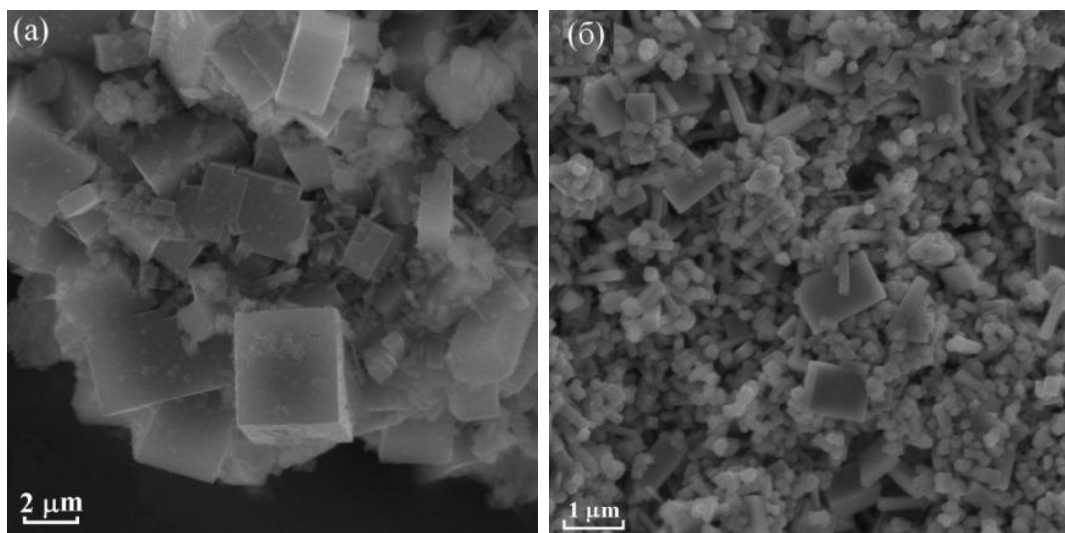


Рисунок 7 – Особенности морфологии ситинакита синтезированного на основе отходов обогащения лейкоксеновых руд.

Эффективность титаносиликата в качестве сорбента была исследована на стабильных катионах цезия, стронция, бария. Установлено, что синтезированный титаносиликат эффективно сорбирует катионы в щелочной и слабокислой среде (при pH выше 2.7), что свидетельствует о слабокислотном характере титаносиликата как сорбента. Рассчитанные параметры элементарной ячейки ситинакита после кислотной обработки в HCl, показали, что снижение сорбционной активности не связано с разрушением кристаллической решетки, а обусловлено конкурентным захватом протонов H^+ (табл. 5).

Таблица 5 – Эволюция параметров элементарной ячейки ситинакита при кислотной обработке

Образец	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Объем ячейки, Å ³
Природный ситинакит	7.819	7.819	12.099	739.7
Синтезированный ситинакит	7.819±0.005	7.819±0.005	11.965±0.001	731.68±0.11
Ситинакит после обработки 1моль/л HCl	7.808±0.013	7.808±0.013	11.90±0.03	727.52±0.20

Статическая сорбционная емкость титаносиликата составляет 80 мг/г по Sr^{2+} , 113 мг/г по Ba^{2+} , а повышение температуры сорбции до 100 °C приводит к росту сорбционной емкости до 92 мг/г, 139 мг/г соответственно (табл. 6). Для катиона Cs^+ емкость с ростом температуры снижается с 170 мг/г до 123 мг/г, что обусловлено структурными параметрами титаносиликата и термодинамикой протекающих процессов. В соответствии с выдвинутой термодинамической моделью, сорбция на титаносиликате является физическим процессом характерным ионному обмену (теплота адсорбции не превышает 30 кДж/моль). С точки зрения термодинамики катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} характеризуется эффективностью сорбции при повышенной температуре, в

то время сорбция на титаносиликате катиона Cs^+ будет эффективна при комнатной температуре.

Таблица 6 – Эффективность процесса сорбции стабильных катионов ситионакитом

Температура °С	Сорбционная емкость		Количество десорбированных катионов Na^+ ммоль/г	Сорбционная емкость в присутствии 0.1 моль/л – Na^+ ммоль/г	Энтальпия, ΔH	Энтропия ΔS
	мг/г	ммоль/г			кДж/моль	Дж/моль·К
<i>Катион Ba^{2+}</i>						
20	113.30	1.65	1.70	1.34	3.14	-5,21
60	129.75	1.88	1.71	-		
100	139.10	2.03	1.81	-		
<i>Катион Sr^{2+}</i>						
20	80.53	1.78	1.70	1.48	2.63	-10,57
60	87.75	2.00	1.71	-		
100	92.60	2.11	1.81	-		
<i>Катион Cs^+</i>						
20	170.25	1.28	1.12	1.12	-5.14	-28,69
60	147.50	1.11	0.91	-		
100	123.25	0.93	0.62	-		

В ходе исследования установлено, что ионный обмен не единственный механизм по которому протекать процесс сорбции. Отсутствие количественной корреляции сорбированных катионов металлов и десорбированных катионов Na^+ , а также занижение pH растворов после сорбции при повышенных температурах. Обнаруженный эффект охарактеризован нами как процесс сорбции за счет групп – OH. Показано, что гидроксильные группы, входят в сильнокислотную функциональную группу Ti–OH, присутствующую в каркасе титаносиликата. Она вносит небольшой вклад в сорбционную активность титаносиликата, однако позволяет применять титаносиликат в кислой области при $\text{pH} < 2.7$. Варианты механизма сорбции на титаносиликате смоделированы и представлены на рисунке 8.

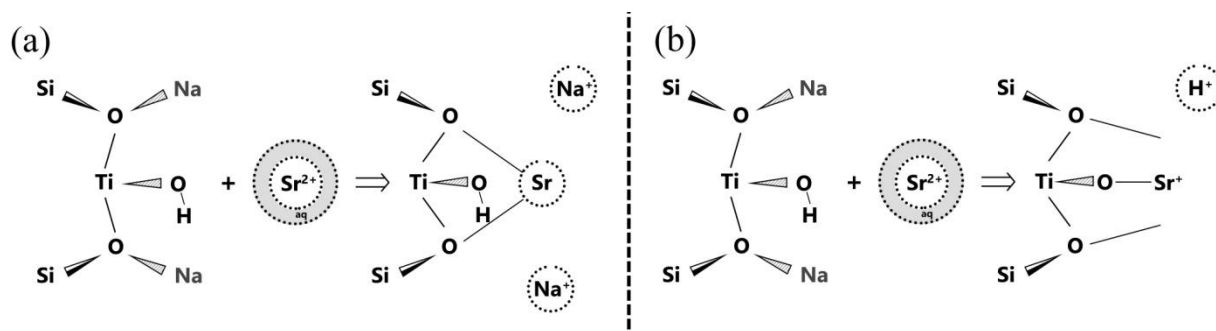


Рисунок 8 – Механизм сорбции стабильных катионов на ситионаките.

Перспективным направлением применения ситианакита является сорбция радиоактивных изотопов. Эффективность титаносиликата как сорбента радионуклидов установлена на изотопах урана, радия, тория. Степень извлечения урана и радия составила 99 %, тория - 82 %. Сорбент характеризуется высокой прочностью поглощения при обработке водой и ацетатом аммония. Обработка ситианакита соляной кислотой приводит к извлечению в раствор 60.3 урана, 55.2 % тория, 28 % радия.

На основе неэмпирических расчетов по теории функционала электронной плотности обосновано происхождение адсорбционной селективности ситианакита к ряду катионов (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , UO_2OH^+ , $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$). Особенности титаносиликата охарактеризованы на периодических моделях: Na–ситианакита, гидратированного Na–ситианакита, гидратированной H–модели ситианакита (рис. 9).

Моделирование процессов встраивания катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} в структуру моделей ситианакита подтвердило экспериментально установленную эндотермичную природу сорбции указанных катионов. В случае гидратированной и негидратированной Na–форм ситианакита энергетические эффекты сорбции Sr^{2+} составляют 1 и -9 кДж/моль, тогда как сорбция Ba^{2+} имеет более сильные эндотермические эффекты – 9 и 97 кДж/моль, связанные с большей гидратацией катиона. Энергетический эффект катионного обмена для протонной формы (гидратированный H–ситианакит) составляет 166 и 135 кДж/моль, что соответствует кулоновскому процессу сорбции, и характеризуется высокими энергетическими затратами при обмене.

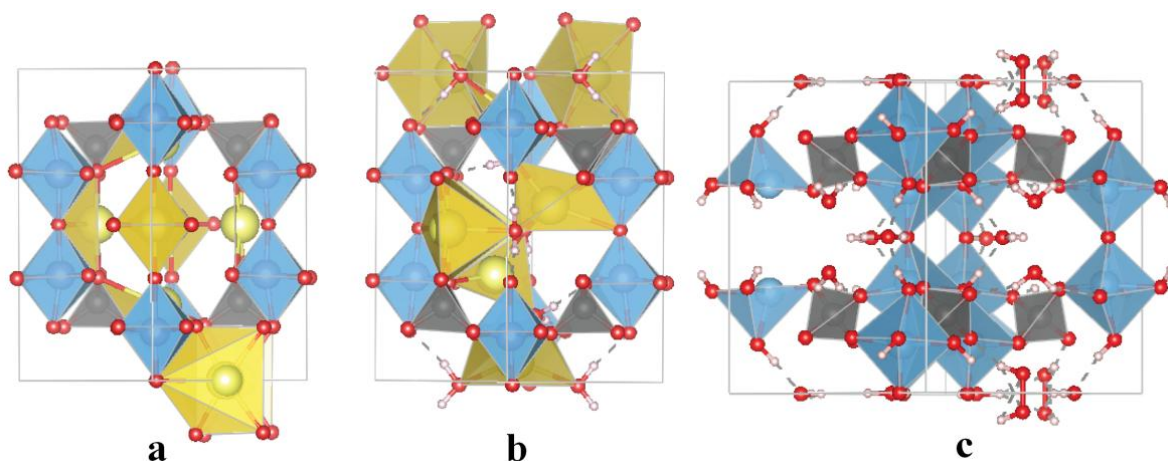


Рисунок 9 – Моделирование кристаллической решетки ситианакита для теоретических расчетов: а – Na–ситианакита, б – гидратированного Na–ситианакита, с – гидратированного H–ситианакита (атомы кислорода – красные, атомы титана – синие, атомы кремния – серые, атомы натрия – желтые).

Моделирование элементарных ячеек после обмена UO_2OH^+ , $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$, Ra^{2+} показало, что все три модели (Na, гидратированной Na–, гидратированной H–формы) характеризуются высокой селективностью. Адсорбция проявляется с сильным экзотермичным эффектом от -50

до -300 кДж/моль (табл. 8), что объясняет происхождение высокой адсорбционной селективности ситианакита к радионуклидам.

Таблица 8 – Энергии адсорбции (кДж /моль) изотопов для разных моделей ситанакита

Модель ситианакита	UO ₂ OH ⁺	Th(OH) ³⁺	Ra ²⁺
Na-ситианакит	-50	-297	-108
Гидратированный Na-ситианакит	-164	-116	-212
Гидратированный H-ситианакит	-162	-57	-15

Таким образом, изложенные в главе 6 результаты, позволили сформулировать третье защищаемое положение: *«Синтезированный титаносиликат (ситианакит) благодаря особенностям строения кристаллической решетки и структурной пористости обладает высокой сорбционной активностью к стабильным катионам Cs⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ и является новым материалом для селективного излучения радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁰Ba, а также ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra)».*

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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% TiO₂ и до 7 % SiO₂ являются: соотношение лейкоксена к гидрофториду равное 1:1.5, в расчете на процент SiO₂; 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 фторидных 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 (NH₄)₂TiF₆, 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 % TiO₂ и менее 2 % SiO₂.

Кремнисто-титановые отходы, образующихся 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 $2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ и температуре синтеза в $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Титаносиликат со структурой ситинакита формируется в системе состава $1 \text{ TiO}_2 - 1.2 \text{ SiO}_2$ и щелочной среде до $2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$. Температура в $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и синтез в течение 12 ч обеспечивают стабильность условий кристаллизации, а понижение температуры синтеза до $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 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 сильнокислотной 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи и журналы из перечня ВАК и издания, входящие в международные базы данных и системы цитирования

1. Perovskiy, I.A. Efficient extraction of multivalent cations from aqueous solutions into Sitinakite-based sorbents / **I.A. Perovskiy**, E.V. Khramenkova, E. A. Pidko [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 354. – P. 727-739.
2. Бурцев, И.Н. Роль технологических исследований в развитии минерально-сырьевого комплекса Тимано-Североуральского региона / И.Н. Бурцев, О.Б. Котова, **И.А. Перовский** [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 5. – С. 38–47.
3. Perovskiy, I. A. Nanosize morphological characteristics of synthetic powders obtained using the products of leucoxene reprocessing / **I. A. Perovskiy**, N. N. Piskunova // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 74. – P. 118 - 122.
4. Перовский, И.А. Наноразмерные морфологические характеристики синтетических порошков из продуктов переработки лейкоксена / И.А. Перовский, Н.Н. Пискунова // Стекло и керамика. – 2017. – № 4. – С. 6-10.
5. Бурцев, И.Н. Прототипы новых технологий для развития минерально-сырьевого комплекса Тимано-Североуральского региона / И.Н. Бурцев, О.Б. Котова, **И.А. Перовский** [и др.] // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2016. – Т. 27. – №3. – С. 79-88.
6. Перовский, И.А. Сорбционные свойства титаносиликата со структурой ситинакита, синтезированного из лейкоксена / **И.А. Перовский**, И.Н. Бурцев // Перспективные материалы. – 2016. – № 7. – С.22-30.
7. Пероский, И.А. Наноразмерные морфологические характеристики синтетических порошков натисита и паранатисита / **И.А. Пероский**, Н.Н. Пискунова // Вестник Коми НЦ УрО РАН. – 2016. – № 11. – С. 40-45.
8. Перовский, И.А. Влияние механоактивации лейкоксена на эффективность процесса его переработки по фторидному методу / **И.А. Перовский**, И.Н. Бурцев // Перспективные материалы. – 2016. – № 2. – С.66-73.
9. Перовский, И.А. Синтез титаносиликатов из лейкоксеновых руд / **И.А. Перовский** // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 384. – С182-188.
10. Перовский, И.А. Гидротермальный синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения / **И.А. Перовский**, И.Н. Бурцев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2013. – № 3. – С. 16-19.
11. Перовский, И.А. Фтораммонийный способ обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / **И.А. Перовский**, Г.В. Игнатъев // Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии: сб. ст. по материалам докл. VII Рос. семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. – С. 110–116.