

Научная статья
УДК 667.622.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

ТИТАНОСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Лидия Георгиевна Герасимова¹, Екатерина Сергеевна Щукина², Анатолий Иванович Николаев³

*1, 2, 3*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

²e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Аннотация

Природное минеральное сырье, как правило, имеет комплексный состав. Его переработка с выделением одного или двух компонентов сопровождается образованием большого количества отходов, в том числе и техногенного характера, что наносит вред окружающей среде. В связи с этим проблема его комплексной переработки является важной и сохраняет свою актуальность при постановке направлений научных исследований по усовершенствованию действующих и разработке новых технологий.

Ключевые слова:

минеральное сырье, черновой сфен, химическая переработка, сорбент, наполнители

Для цитирования:

Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Николаев А. И. Титаносодержащие функциональные материалы из природного сырья и техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 92–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

Original article

TITANIUM-CONTAINING FUNCTIONAL MATERIALS FROM NATURAL RAW MATERIALS AND TECHNOGENIC WASTE

Lidia G. Gerasimova¹, Ekaterina S. Shchukina², Anatoly I. Nikolaev³

*1, 2, 3*L. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>

²e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Abstract

Natural mineral raw materials, as a rule, have a complex composition. Its processing with the release of one or two components is accompanied by the formation of a large amount of waste, including man-made, which is harmful to the environment. In this regard, the problem of its complex processing is important and remains relevant in setting the directions of scientific research to improve existing and development of new technologies.

Keywords:

mineral raw materials, rough sphene, chemical processing, sorbent, fillers

For citation:

Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Nikolaev A. I. Titanium-containing functional materials from natural raw materials and technogenic waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 92–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

Введение

Природное минеральное сырье, как правило, имеет комплексный состав. Его переработка с выделением одного или двух компонентов сопровождается образованием большого количества отходов, в том числе и техногенного характера, что наносит вред окружающей среде. В связи с этим проблема его комплексной переработки является важной и сохраняет свою актуальность при постановке направлений научных исследований по усовершенствованию действующих и разработке новых технологий.

На примере одного из титаносодержащих минеральных концентратов, являющегося техногенным отходом обогащения апатитнефелиновых руд (АНР), показали возможность получения целого ряда функциональных материалов, которые используются в различных отраслях промышленности гражданского и оборонного назначения. Для исследований использовали черновой сфеновый концентрат (ЧСК) и кондиционный концентрат, полученный при химической очистке ЧСК.

Результаты

В работе [1] приведены данные по переработке ЧСК по твердофазному варианту с получением адсорбентов и цветных наполнителей строительных и лакокрасочных материалов. Путем тонкого диспергирования порошка с помощью измельчителей различного типа значительно повышается удельная поверхность материала и изменяются его оптические характеристики. Этот эффект благоприятно влияет на повышение адсорбционной активности частиц, например, по отношению к катионам хромофорных металлов, что позволяет использовать порошки в процессах очистки загрязненных растворов с последующей утилизацией их (термоотработка) в виде цветных пигментных наполнителей (рис. 1).



Рис. 1. Цветовые оттенки измельченного ЧСК, модифицированного:
 1 — Fe (III); 2 — Co; 3 — Ni; 4 — ЧСК, измельчен на шаровой мельнице (фракция 0,3–7,0 мкм)

Ниже приведена солянокислотная технологическая схема комплексной переработки ЧСК с получением нескольких продуктов (рис. 2).

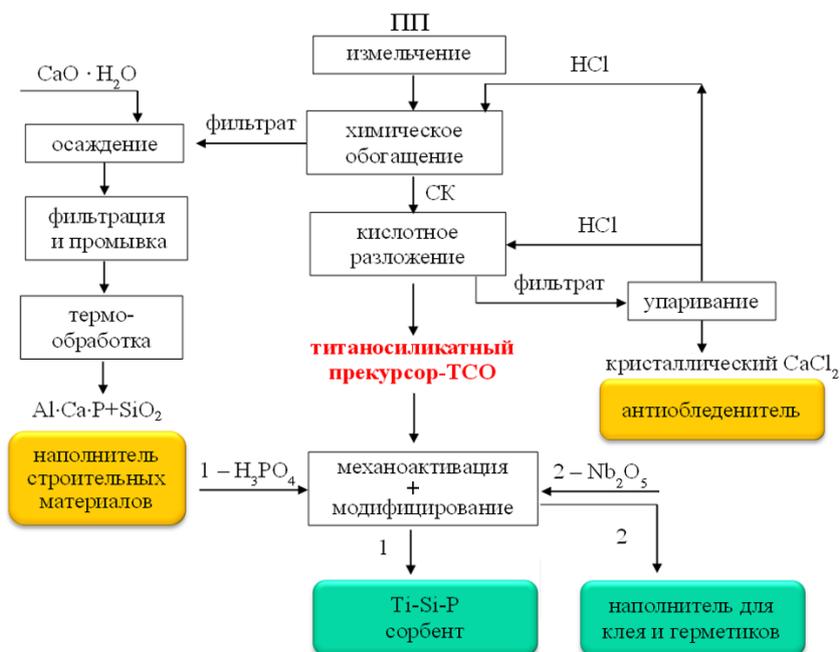


Рис. 2. Технологическая схема солянокислотной переработки ЧСК:
 ППП — ЧСК; СК — очищенный сфеновый концентрат

При реализации разработки на первой стадии происходит очистка ЧСК (на схеме ПП) от минеральных примесей нефелина и апатита, на второй стадии происходят разрушение сфенового минерала (CaTiSiO_5) и распределение компонентов в жидкую (кальций) и твердую (титан и кремний) фазы. Таким образом, формируется гидратированный осадок (ТСО), который является универсальным прекурсором для получения функциональных материалов, в частности наполнителей терморегулируемых герметизирующих средств, применяемых в судо-, авио- и ракетостроении, композиционного сорбента — кремнийсодержащего фосфата титана (КТФ), а также дополнительной продукции в виде порошка CaCl_2 (антиобледенитель) и эффективного наполнителя для строительных материалов. Разработанный способ значительно проще известных кислотных технологий, используемых для переработки сфена и титаносодержащих отходов.

При получении композиционного сорбента (КТФ) изучено влияние состава и структуры ТСО (рис. 3) на механизм кристаллизации твердой фазы при взаимодействии его с фосфорной кислотой [2]. Установлено, что в гетерогенной системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с ростом $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ и температуры синтеза степень химического преобразования ТСО незначительна. Предварительная механоактивация их частиц заметно повышает эффективность топохимической реакции с образованием фосфата титана (рис. 4). При этом химическая активность прекурсора снижается с уменьшением в его составе аморфной составляющей в ряду: $\text{ТСО-1} > \text{ТСО-2} > \text{ТСО-3}$.

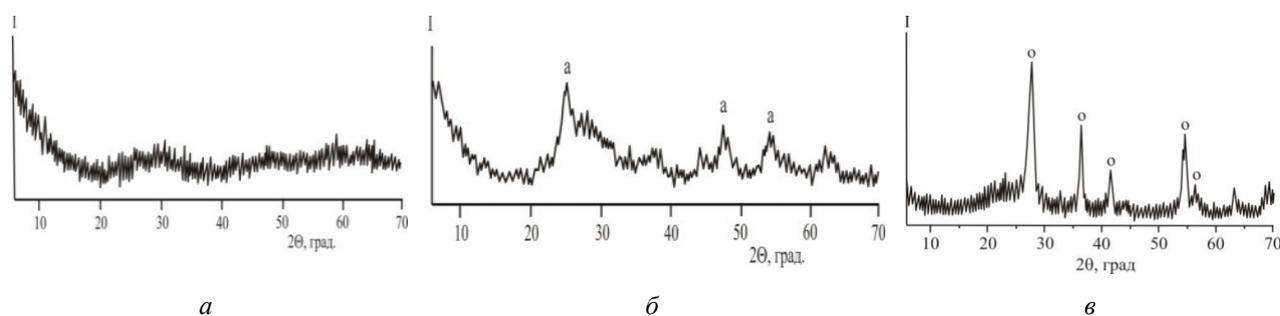


Рис. 3. Дифрактограммы прекурсоров:
a — ТСО-1; *б* — ТСО-2; *в* — ТСО-3; *а* — анатаз, *о* — рутил

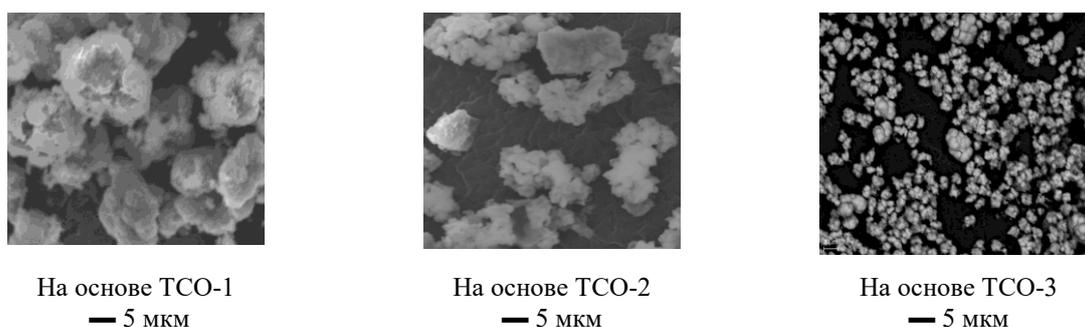


Рис. 4. СЭМ-изображение частиц композиций, полученных из ТСО, в условиях: МА исходных ТСО, синтез — 30 % (50 %) H_3PO_4

Прокаливание синтезированных аморфных композиций приводит к образованию пирофосфатов — TiP_2O_7 и $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, что свидетельствует о присутствии в их составе титанофосфатных новообразований $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 % H_3PO_4) и $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 % H_3PO_4).

Выводы

Разработана комплексная технология переработки техногенного отхода АНР, основанная на двухстадийной титанокислотной обработке ЧСК, с получением целого ряда материалов, в том числе функциональных титаносодержащих наполнителей клеев и герметиков, а также эффективных сорбентов.

Показана корреляция между фазовым составом синтезированных композиций и морфологическими свойствами их частиц. Так, чем больше в составе композиции титанофосфатной фазы, тем выше показатели $S_{уд}$ и $V_{пор}$ частиц и, соответственно, выше их сорбционная емкость. В оптимальных условиях синтеза получены достаточно высокие показатели $E_{ст}$, мг/г: Sr^{2+} 45–58; Cs^{+} 110–120; Co^{2+} 33–35. Результаты исследования расширяют ассортимент технических продукта для синтеза сорбционных материалов [3].

Список источников

1. Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Кузьмич Ю. В., Киселев Ю. Г. Получение наполнителей для строительных материалов из черного сфенового концентрата // Труды КНЦ РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. № 2 (1). С. 41–50. doi:10.37614/2549-1185.2022.1.2.005
2. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials // Materials. 2022. 15 (5). 1922. doi:10.3390/ma15051922
3. Патент 2754149 РФ, МПК C01G 23/00, C22B 3/10, B01J 20/02, 20/10 (2006.01). Способ переработки сфенового концентрата с получением титанофосфатной кремнийсодержащей композиции / Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М. В., Киселев Ю. Г.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2021106283/05 заявл. 10.03.2021., реш. о выдаче патента 15.07.2021, опубл. 30.08.2021, Бюл. № 25.

References

1. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Kuz'mich Yu. V., Kiselev Yu. G. Poluchenie napolnitelej dlya stroitel'nyh materialov iz chernovogo sfenovogo koncentrata. [Preparation of fillers for building materials from crude sphen concentrate]. *Trudy KNC RAN. Seriya: Estestvennye i gumanitarnye nauki* [Proceedings of the KSC RAS. Series: Natural and human sciences], 2022, no. 2 (1), pp. 41–50. DOI: 10.37614/2549-1185.2022.1.2.005
2. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials. *Materials*, 2022, 15 (5), 1922. DOI:10.3390/ma15051922
3. Patent [Patent] 2754149 of the Russian Federation, MPK C01G 23/00, C22B 3/10, B01J 20/02, 20/10 (2006.01). *Sposob pererabotki sfenovogo koncentrata s polucheniem titanofosfatnoj kremnijsoderzhashchej kompozicii* [Method for processing sphen concentrate to obtain titanium phosphate silicon-containing composition]. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Kiselev Yu. G.; Feder. gos. byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Feder. issledovat. centr “Kol'skij nauchnyj centr RAN” [Feder. state budgetary institution of science Feder. Research. Center “Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences” (KSC RAS)]. No. 2021106283/05 appl. 10.03.2021, decision on the patent 15.07.2021, Published 30.08.2021, Bulletin No. 25.

Информация об авторах

Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. И. Николаев — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе.

Information about the authors

L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. I. Nikolaev — Dr. Sc. (Engineering), Corr. Member of RAS, Deputy Director for Scientific Work.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.01.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.01.2023; accepted for publication 14.02.2023.