

Научная статья
УДК 546.05, 54.057
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013

СИНТЕЗ АНАЛОГА НАТИСИТА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Григорий Дмитриевич Бузмарев^{1,2}

¹Мурманский арктический университет, Апатиты, Россия

²Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты синтеза аналога натисита при использовании разных источников титана. Экспериментально показано, что в синтезе натисита лучше всего использовать 15 %-й раствор TiCl_4 . Источники титана, используемые в работе, являлись преимущественно продуктами переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова (TiCl_4 — продукт Соликамского магниевого завода, получаемый на основе лопаритового концентрата, соль СТА — продукт переработки сфенового концентрата в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН).

Ключевые слова:

натисит, гидротермальный синтез, морфология, свойства

Благодарности:

автор выражает глубокую признательность сотрудникам отдельных подразделений Кольского научного центра РАН: М. Ю. Глазуновой — за помощь при рентгенофазовом анализе, А. В. Базай — за помощь при проведении сканирующей электронно-зондовой микроскопии, И. Р. Елизаровой — за анализ состава исследуемых растворов атомно-эмиссионным спектрометрическим методом, А. Н. Гостевой — за проведение ИК-спектроскопии. Автор также выражает отдельную благодарность сотрудникам Института химии Санкт-Петербургского государственного университета в лице А. Ю. Пулялиной — за подготовку и тестирование образцов синтезированного натисита в качестве функциональной композитной добавки для полимерных мембран.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания НИР № 122022400362-6 и гранта РФФИ № 24-23-00374.

Для цитирования:

Бузмарев Г. Д. Синтез аналога натисита на основе продуктов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013.

Original article

SYNTHESIS OF A NATISITE ANALOGUE ON THE BASIS OF PROCESSING OF TITANIUM-CONTAINING RAW MATERIALS PRODUCTS FROM THE KOLA PENINSULA

Grigori D. Byzmarev^{1,2}

¹Apatity Branch of Murmansk Arctic University, Apatity, Russia

²Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

Abstract

The paper presents the results of the synthesis of an analogue of natisite, using different sources of titanium. It has been experimentally shown that it is better to use a 15 % solution of TiCl_4 mainly in the synthesis of natisite. The titanium sources used in the work were mainly products of the processing of titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula (TiCl_4 is a product of the Solikamsk Magnesium Plant, obtained on the basis of loparite concentrate, salt STA is a product of processing of sphene concentrate at the Nanomaterial Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences).

Keywords:

natisite, hydrothermal synthesis, morphology, properties

Acknowledgments:

the author expresses his deep gratitude to the staff of individual departments of the Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences: M. Y. Glazunova for help in X-ray phase analysis, A. V. Bazai for help in for assistance in scanning electron-probe microscopy, I. R. Elizarova for analysing the composition of the solutions under study by atomic emission spectrometry, and A. N. Gosteva for IR spectroscopy. The author also expresses special thanks to the staff of the Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, represented by A. Yu. Pulyalina, for the preparation and testing of samples of synthesised natisite as a functional composite additive for polymer membranes.

Funding:

the work was carried out within the framework of the state task of Research No. 122022400362-6 and the grant of the Russian Academy of Sciences No. 24-23-00374.

For citation:

Byzmarev G. D. Synthesis of a natisite analogue on the basis of processing of titanium-containing raw materials products from the Kola peninsula // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.013.

Введение

Натисит — природная тетрагональная ($P4/nmm$) модификация Na_2TiSiO_5 , распространённый, типоморфный минерал относительно низкотемпературных (не выше 300–350 °C) высокощелочных (ультраагпаитовых) гидротермальных образований в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах (Кольский полуостров) [1].

Существует ещё один минерал — паранатисит, который имеет такую же химическую формулу Na_2TiSiO_5 . Тем не менее эти два минерала отличаются друг от друга строением кристаллической структуры и химическим составом. Указанные характеристики влияют на области применения данных минералов. Для паранатисита исследовательские работы затрагивают больше область электрохимии, в которых синтетический объект рассматривается в качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [2]. Известны также работы, связанные с изучением его сорбционных свойств по отношению к составляющим жидких радиоактивных отходов [3]. Натисит имеет такие же области применения, что и паранатисит, но вдобавок он может использоваться при получении высокотехнологичной керамики и в качестве люминофора [4]. Объектом исследования для настоящей работы был выбран натисит, ввиду лёгкости его получения в лабораторных условиях.

Целью работы являлось определение наиболее подходящего источника титана для стабильного получения монофазы синтетического натисита в гидротермальных условиях из спектра доступных коммерческих реагентов с привлечением солей титана, производимых на основе продуктов переработки сфенового и лопаритового концентратов Кольского горнорудного сырья.

В процессе исследования предстояло решить ряд задач: получить синтетический аналог натисита из разных источников титана ($TiCl_3$, $TiCl_4$, соль СТА $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$); определить морфологию, состав, физические и химические свойства продуктов синтеза; установить наилучший источник Ti для получения монофазы натисита; достичь для методики синтеза значения не менее 70 %; наработать достаточное количество монофазы натисита для проведения тестирования разделительных свойств полимерных мембран с добавкой синтезированного продукта по отношению к азеотропной смеси (вода-изопропанол).

Результаты исследований

Синтез аналога натисита проходил при следующем мольном соотношении компонентов реакционной смеси: 5,6 Na_2O :3,1 SiO_2 :1 TiO_2 :134,96 H_2O . Гидротермальную обработку компонентов синтеза осуществляли в течение 4 сут, без перемешивания, при температуре 230 °C. Полученные после синтеза порошкообразные продукты подвергались вакуумной фильтрации с последующей промывкой каждого синтезированного образца трёхкратным (по отношению к исходному объёму реакционной смеси) объёмом $H_2O_{дист.}$. Сушка промытых образцов осуществлялась при температуре 75 °C в течение 5 ч. Для идентификации синтезированных образцов применяли рентгенофазовый анализ (РФА) на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex II (Япония).

По результатам РФА, монофазный натисит удалось синтезировать с использованием главным образом раствора $TiCl_4$ (рис. 1). В случае синтеза на основе 15 %-го раствора $TiCl_3$ в 2 н. HCl и соли СТА преимущественно образуется фаза АМ-4 с примесью отдельных частиц натисита.

Для дополнительного подтверждения полученных в процессе синтеза фаз была проведена оценка морфологии порошков с идентификацией форм частиц, характерных для каждого из титаносиликатных продуктов. Анализ проводился при помощи сканирующего электронно-зондового микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной электронно-зондовой приставкой Oxford Instruments Ultim Max 100 Analyzer. Таким образом, для продуктов на основе $TiCl_4$ характерно образование частиц натисита в форме «тарелочек» и «крестиков», а для продуктов на основе $TiCl_3$ и соли СТА отмечены частицы титаносиликата АМ-4 (синтетический аналог минерала линтисита) в виде «розеток» (рис. 2).

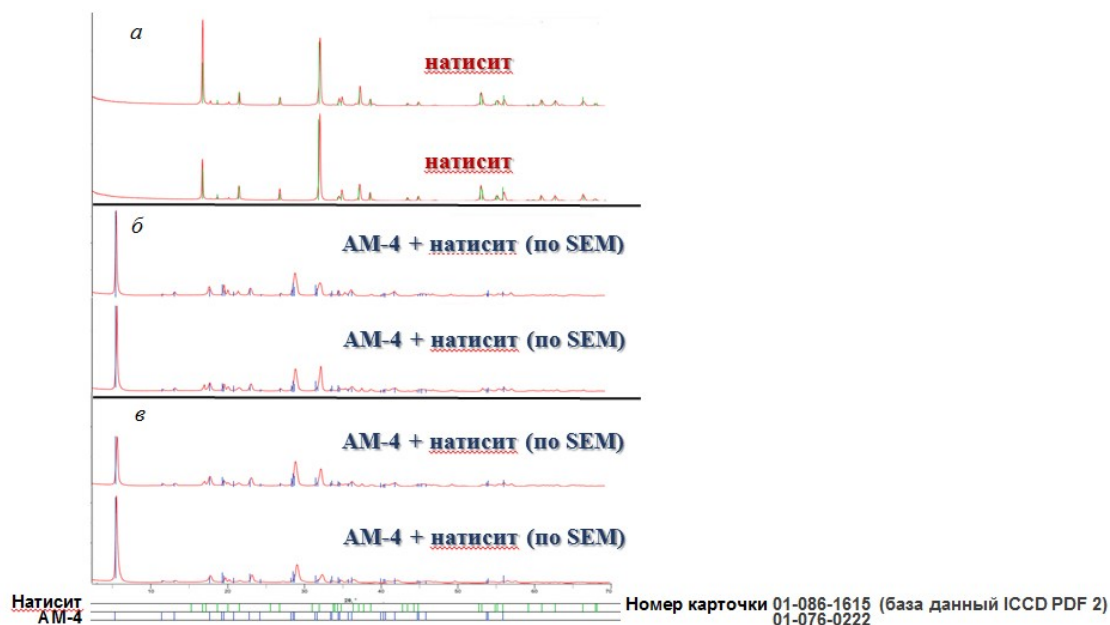


Рис. 1. Результаты РФА синтезированных фаз на основе разных источников титана:
a — TiCl_4 ; *б* — TiCl_3 ; *в* — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

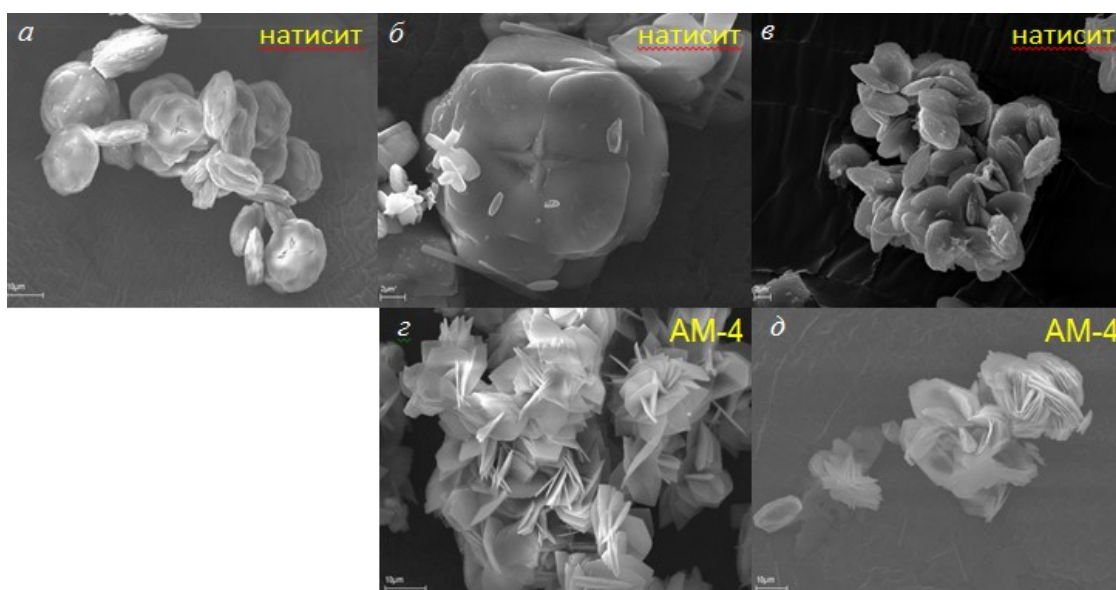


Рис. 2. Результаты электронно-зондовой микроскопии продуктов синтеза,
полученных на основе разных источников титана: *a* — TiCl_4 ; *б*, *з* — TiCl_3 ; *в*, *д* — соль СТА

Для подтверждения высокого качества полученного на основе TiCl_4 синтетического натисита проводили ИК-спектроскопию синтетических фаз и их сопоставление с данными по природному образцу [5] (рис. 3).

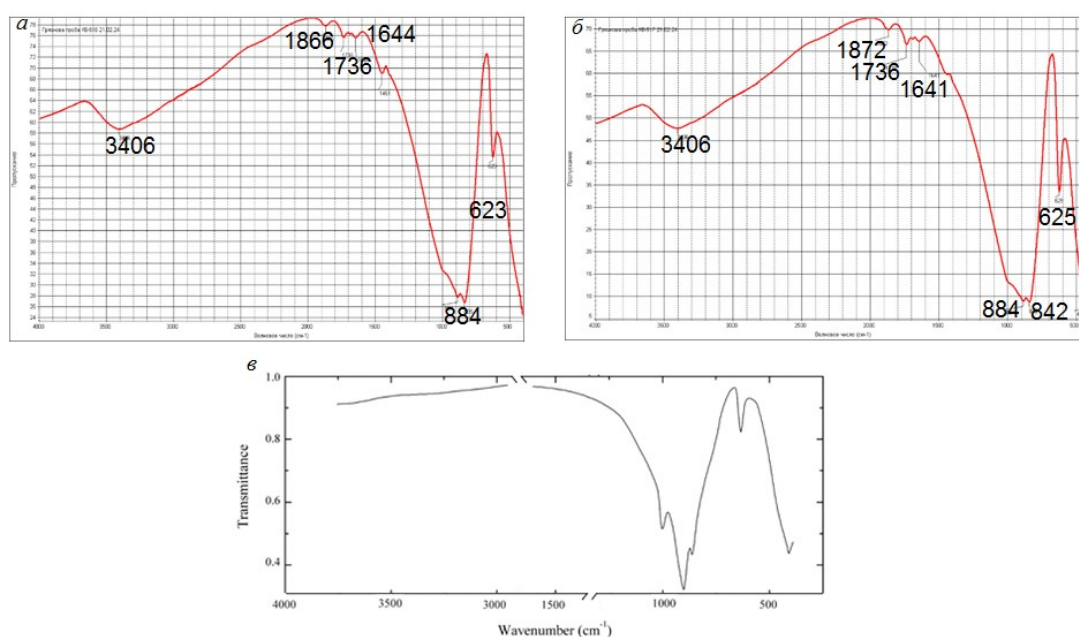


Рис. 3. Результаты ИК-спектроскопии натасита:
а, б — образцы синтетического натасита, полученного на основе TiCl_4 ; *в* — природный образец

Таблица 1
Состав маточных растворов

Элемент	Содержание, г/л	Расход компонента, %
Na	100	26,4
Si	23,6	46,7
Ti	<0,01	99,9

о полном расходе Ti , в то время как большая часть Na и Si остаётся в растворе, что может способствовать дальнейшему применению данных маточных растворов в качестве корректирующих добавок для содержания Na и Si в основных реакционных смесях для дальнейших синтезов. Маточные растворы могут быть вовлечены в рецикле процесса подготовки щелочных растворов.

По результатам анализа можно отметить, что ИК-спектр синтетического аналога натасита полностью идентичен природному минералу, что дополнительно подтверждает хорошее качество получаемого на основе TiCl_4 продукта.

Кроме того, нами был проведён анализ маточных растворов (табл. 1). Для определения расхода каждого компонента методом атомно-эмиссионной спектроскопии исследован состав растворов. Данные анализа говорят

Таблица 2
Результаты измерения дзета-потенциала и размера частиц в маточных растворах

Номер образца	pH	Дзета-потенциал, мВ	Размер частиц, мкм	Электропроводность раствора, мкСм/см
1	12,82	–4,79	0,20	30 460
2	12,91	–4,52	0,22	34 942

Дополнительно был проведён анализ дзета-потенциала и размера частиц для определения наличия частиц натасита размером менее 0,22 мкм (табл. 2). Измерения проводились с целью выявления потенциальной опасности растворов для человека при их утилизации и направлении на очистные сооружения. Маточные растворы были разбавлены при соотношении 1 к 20 и дополнительно отфильтрованы через Luer-lock фильтр 0,22 мкм, в соответствии с требованиями пробоподготовки для использованного в работе прибора NanoBrook 90Plus Pals, США.

Представленные данные свидетельствуют о том, что для человека маточные растворы безопасны. Размер частиц, находящихся в растворе, значительно больше, чем размер пор человека (20 нм).

Выводы

В ходе работы синтетический аналог натисита получен на основе разных источников титана (TiCl_3 , TiCl_4 , соль СТА), являющихся продуктами, получаемыми на основе промежуточных компонентов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова (лопартовый, сфеновый концентраты). Установлено, что монофазный натисит с хорошей кристалличностью можно получить только в случае использования TiCl_4 . Воспроизведение методики синтеза в данном случае сохраняется. Установлено, что расход титана при синтезе натисита на основе TiCl_4 составляет 99,9 %. Подтверждено, что в маточных растворах не содержатся наноразмерные частицы продукта, что позволяет предварительно обосновать возможность безопасной утилизации и слива отработанного раствора.

Список источников

1. Натисит $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — типоморфный минерал ультраагпаитовых гидротермальных образований Ловозерского и Хибинского щелочных массивов (Кольский полуостров): распространённость, кристаллохимия и генетическая специфика / И. В. Пеков [и др.] // Зап. РМО. 2021. Т. 150, № 3. С. 1–26.
2. Li/Na Ion Intercalation Process into Sodium Titanosilicate as Anode Material / J. Liu [et al.]. 2019. 8 p.
3. Lauer M. T. Evaluation of Titanosilicate Materials for the Sorption of Cesium and Strontium from High Level Wastes. 2019. 162 p.
4. Two novel low permittivity microwave dielectric ceramics Li_2TiMO_5 ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) with abnormally positive τ_f / Kai Chenga [et al.]. J. European Ceramic Soc. 2019. No. 39. P. 5.
5. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library // Springer Geochemistry/Mineralogy. Springer Science + Business Media Dordrecht, 2014. P. 1726.

References

1. Pekov I. V., Zubkova N. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Ksenofontov D. A., Pushcharovskij D. Yu. Natisit $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ — tipomorfnyj mineral ul'traagpaitovyh gidrotermal'nyh obrazovaniy Lovozer'skogo i Hibinskogo shchelochnyh massivov (Kol'skij poluostrov): rasprostranennost', kristallohimiya i geneticheskaya specifika. [Natisite $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ is a typomorphic mineral of the ultraagpaite hydrothermal formations of the Lovozero and Khibinsky alkaline massifs (Kola Peninsula): prevalence, crystal chemistry and genetic specificity]. *Zapiski Rossijskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the Russian Mineralogical Society], 2021, Vol. 150, No. 3, pp. 1–26. (In Russ.).
2. Liu J., Liu Y., Wang Y., Wang C., Xia Y. Li/Na Ion Intercalation Process into Sodium Titanosilicate as Anode Material. 2019, 8 p.
3. Lauer M. T. Evaluation of Titanosilicate Materials for the Sorption of Cesium and Strontium from High Level Wastes. 2019, 162 p.
4. Chenga K., Tang Y., Xiang H., Lib Ch., Fanga L., Sun Y. Two novel low permittivity microwave dielectric ceramics Li_2TiMO_5 ($M = \text{Ge}, \text{Si}$) with abnormally positive τ_f . *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, No. 39, pp. 5.
5. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer Geochemistry/Mineralogy, Springer Science+Business Media Dordrecht. 2014, pp. 1726.

Информация об авторе

Г. Д. Бузмарев — студент.

Information about the author

G. D. Buzmarev — Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.