

Научная статья
УДК 544.723.213;546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ГРАНУЛИРОВАНИЯ ТИТАНОСИЛИКАТНОЙ ПАСТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗОЛЯ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Дарья Владимировна Грязнова²,
Ирина Константиновна Шамова³**

^{1, 2}Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

³НИТУ МИСИС, Москва, Россия

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²d.gryznova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

³m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Аннотация

Изучен процесс грануляции полученного путём гидротермального синтеза щелочного титаносиликата (Ti-Si) со структурой, подобной минералу иванюкит. Рассмотрено применение в качестве связующего при грануляции силикатного связующего с разным значением pH. Определены сорбционные и прочностные свойства полученных гранул щелочного титаносиликата.

Ключевые слова:

щелочной титаносиликат, гидротермальный синтез, грануляция, связующее, кремнезоль, прочностные свойства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0019.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0019.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Грязнова Д. В., Шамова И. К. Изучение условий гранулирования титаносиликатной пасты с использованием кремнезоля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 465–469. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076.

Original article

STUDY OF CONDITIONS FOR GRANULATION OF TITANOSILICATE PASTE USING SILICA SOLVENT

Ekaterina S. Shchukina¹, Daria V. Gryznova², Irina K. Shamova³

^{1, 2}Nanomaterials Science Centre of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

³National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

¹e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

²d.gryznova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6836-9168>

³m1906776@edu.misis.ru, <http://orcid.org/0000-0009-8805-6861>

Abstract

The process of granulation obtained by hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicate (Ti-Si) with a structure similar to the mineral ivanyukite is studied. The use of silicate binder with different pH values as a binder during granulation is considered. The sorption and strength properties of the obtained alkaline titanosilicate granules were determined.

Keywords:

alkaline titanosilicate, hydrothermal synthesis, granulation, binder, silica gel, strength properties

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Nanomaterials Science Centre of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2022-0019.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0019.

For citation:

Shchukina E. S., Gryznova D. V., Shamova I. K. Study of conditions for granulation of titanosilicate paste using silica solvent // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 465–469. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.076.

Введение

Гранулирование сухих и влажных материалов направлено на улучшение их технологических свойств, предотвращает слипание частиц в процессе работы, облегчает безопасную загрузку, транспортировку и дозирование. Как правило, в технологии очистки жидких стоков, базирующихся на динамических процессах, используют гранулированные сорбенты. При их гранулировании применяются различные способы и связующие в виде органических и неорганических реагентов. Основное требование к таким реагентам — минимальное влияние на технические свойства гранул. Грануляции подвергаются как порошкообразные, так и пастообразные исходные материалы. В частности, при проведении исследований авторы в качестве исходного материала для гранулирования использовали пастообразный титаносиликатный осадок, выделенный в процессе гидротермального синтеза сульфатных и хлоридных титановых систем [1, 2] в присутствии значительного избытка силиката натрия, то есть в сильнощелочной среде. После отделения жидкой фазы в образующемся при синтезе осадке содержится до 15 мас. % маточника, составной частью которого является силикат натрия. При водной обработке последний гидролизует с образованием различных форм кремниевой кислоты (гидрозоли, гидрогели). Такие объекты могут служить связующим, способным формировать частицы осадка в виде гранул. Посредством многочисленных экспериментов, проведённых совместно с исследователями из Японии, были определены наиболее благоприятные условия для промывки титаносиликатной пасты, которую проводили при массовом отношении твёрдой и водной фаз, равном 1:0,25–1,5, и с получением пульпы, которую перемешивали в течение 0,5–1,5 ч и фильтровали до обеспечения влажности промытого титаносиликатного осадка 20–50 мас. %. Затем пасту гранулировали методом экструзии при давлении 2–6 кг/м², а полученные гранулы сушили в течение 15–20 ч при температуре 65–76 °С. Прочность гранул соответствовала 12,5 МПа [3].

Экспериментальный подбор условий водной обработки не обеспечивает её оптимальных расходных параметров, что приводит к нестабильности получаемых результатов по прочности гранул и их свойствам.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении условий синтеза силикатного связующего, которое обеспечивает получение стабильного результата по прочности гранул и сорбционным свойствам.

Методика экспериментов

Объектами исследования были продукты гидролиза силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марка ч.), которые получены путём введения в 3 %-й раствор силиката натрия ($\text{pH}_{\text{исх}}$ 9) серной кислоты до заданных значений pH — 1,85, 2,60 и 8,25. При достижении заданного значения pH смесь выдерживали при температуре 100 °С в течение 1 ч, а затем охлаждали. В табл. 1 приведены условия получения гидрозолей кремниевой кислоты.

Таблица 1

Условия получения гидрогелей кремниевой кислоты:
объём — 100 мл; концентрация Si-раствора — 3 %; температура выдержки T — 100 °С

Реагенты для получения кремниевой кислоты	pH до нагревания	Время выдержки при T °С, мин	pH после нагревания
Растворы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4	1,85	95 (включая 45 мин нагрева)	2,00
	2,60		4,00
	8,25		9,00

Полученные гидрозоли (коллоидные растворы) использованы в качестве связующего агента для гранулирования пасты опыта № 11, полученной на пилотной установке «Сорбент». Показатель pH исходной пасты — 11–11,5. Предварительно пасту заливали дистиллированной водой ($T:Ж = 1:5$), выдержали до образования однородной массы (без комочков), а затем лишнюю воду удалили фильтрованием. Промытый таким способом осадок использовали для проведения экспериментов.

Методика обработки осадка синтезированным связующим заключалась в следующем. Навеску 50 г исходного осадка с влажностью примерно 70–75 % помещали в стеклянный стакан, добавляли в него 5 или 10 мл предварительно приготовленного раствора кремниевой кислоты с pH 4 и 9. Полученные при этом суспензии перемешивали в течение 1 ч и без предварительного отделения осадка полученную пасту пропускали в ручном режиме через сито с отверстиями 1,5 мм. Гранулированные элементы в виде «вермишели» загружали в фарфоровые чаши и сушили в течение примерно 20 ч в сушильном шкафу при температуре 70–75 °С (образцы 1–4). Приготовлен и образец сравнения из исходной пасты (образец 5). Также были проведены эксперименты с исходной пастой без добавки кремнезоля, но с выдержкой её при нагревании (опыт 6) по следующей методике: в 200 г пасты наливаем 200 мл горячей воды (85–90 °С), перемешиваем суспензию в течение 0,5 ч и оставляем охлаждаться. Далее проводим фильтрацию, гранулирование и сушку гранул при температуре 70–75 °С. Прочностные характеристики гранул (H , МПа) определялись на приборе Kraemer Elektronik HS 6.2 (Германия).

Результаты и обсуждения

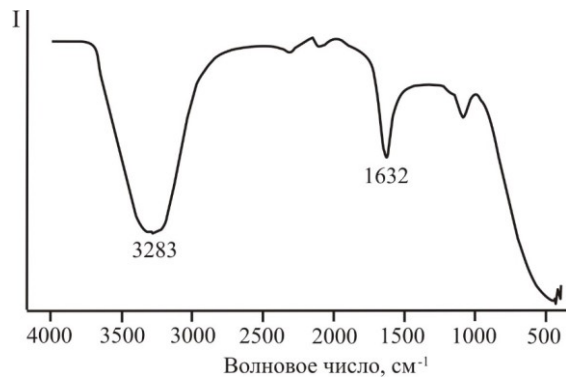


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных кремнезелей pH 1,65–8,25

Беря за основу полученные результаты, можем отметить, что снижение прочности гранул наблюдается в случае повышения расхода кремнезоля, при этом использование реагента с pH 9 предпочтительнее.

Аналогичный эффект получен и в опыте 6 без добавки кремнезоля. По-видимому, образование кремнезоля происходит при обработке осадка исходного Ti-Si горячей водой за счёт гидролиза силиката натрия, входящего в состав маточника.

ИК-спектры синтезированных кремнезелей для всех трёх образцов практически идентичны и соответствуют приведённому на рис. 1. Отмечен характерный пик кремниевой кислоты в диапазоне длин волн 1000–1500 см⁻¹ [4].

В табл. 2 приведены условия получения по приведённой выше методике пастообразных образцов, а также показатели прочности сформированных из них гранул, размер которых соответствовал следующим характеристикам: диаметр — 1,18 мм, длина — примерно 3 мм. Внешний вид гранул представлен на рис. 2.

Одной из причин низких показателей прочности исследуемых гранул, если сравнивать с образцом (Термоксид 35), является тот факт, что их формирование проводилось без давления.

Таблица 2

Условия обработки пасты и прочность полученных из неё гранул

Номер образца	Условия получения пасты для гранул	Прочность гранул H , МПа, с фиксацией образца
1	9 мл золя pH 9, 48 г Ti-Si	3
2	5 мл золя pH 4, 50 г Ti-Si	4
3	5 мл золя pH 9, 50 г Ti-Si	5
4	10 мл золя pH 4, 50 г Ti-Si	3
5	Ti-Si _{исх}	3
6	Ti-Si, промытый горячей водой, выдержан при перемешивании в течение 1 ч	5
Образец сравнения (Термоксид 35)		27



Рис. 2. Внешний вид гранул: 1 — Термоксид 35; 2 — гранулы, сформированные из титаносиликатной пасты и просушенные при температуре 70 °С

Определены морфологические свойства гранулированного материала (табл. 3).

Таблица 3

Морфологические свойства гранулированного материала

Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Объём пор $V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$		Диаметр пор $D_{пор}, \text{нм}$	
		адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция
1	85,25	0,36	0,36	16,0	15,3
2	85,08	0,37	0,37	16,5	15,8
3	92,6	0,39	0,395	16,1	15,35
4	83,56	0,36	0,36	16,5	15,6
5 (исх.)	95,81	0,39	0,394	15,66	15,0
6	90,46	0,38	0,38	16,0	15,1

Показана принципиальная возможность использования кремнезоля в качестве связующего реагента. На наш взгляд, это позволит исключить загрязнение сорбента и повысить стабильность его технических характеристик. Для повышения показателя прочности необходимо проводить гранулирование титаносиликатной пасты (получена после гидротермального синтеза) под давлением.

Исследования в этом направлении будут продолжены.

Список источников

1. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanasilicates / L. G. Gerasimova [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54, No. 4. P. 675–680.
2. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu (II)}$ xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts / A. B. Shishmakov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59, No. 3. P. 159–165.
3. Получение титаносиликатного ионообменника, технические свойства, сорбция двухзарядных катионов / Герасимова Л. Г. [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 115–122.
4. Bosentan // National Library of Medicine / National Center for Biotechnology Information advances. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14768#section=Computed-Properties> (дата обращения: 20.03.2024).

References

1. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Maslova M. V. Preparation of precursor for hydrothermal synthesis of alkaline titanosilicates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, Vol. 54, No. 4, pp. 675–680.
2. Shishmakov A. B., Koryakova O. V., Mikushina Yu. V., Petrov L. A., Molochnikov L. S., Antonov D. O. Synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu (II)}$ xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 59, No. 3, pp. 159–165.
3. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Semushina V. V. Polucheniye titanosilikatnogo ionoobmennika, tekhnicheskiye svoystva, sorbtsiya dvukhzaryadnykh kationov [Preparation of titanosilicate ion exchanger, technical properties, sorption of doubly charged cations]. *Izvestiya vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of universities. Chemistry and chemical technology], 2021, Vol. 64, No. 8, pp. 115–122. (In Russ.).
4. Bosentan // National Library of Medicine. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14768#section=Computed-Properties> (accessed 20.03.2024).

Информация об авторах

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

Д. В. Грязнова — аспирантка, инженер;

И. К. Шамова — магистрант.

Information about the authors

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

D. V. Gryznova — Postgraduate Student, Engineer;

I. K. Shamova — Master's Degree 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.