

На правах рукописи



САМБУРОВ Глеб Олегович

**СИНТЕЗ АНАЛОГА МИНЕРАЛА ИВАНЮКИТА И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА
И СВИНЦА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*Специальность 2.6.2. - Metallургия черных, цветных и редких
металлов*

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты – 2024

Работа выполнена в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Научный руководитель: **Николаев Анатолий Иванович**, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заместитель директора ИХТРЭМС КНЦ РАН

Официальные оппоненты: **Дьяченко Александр Николаевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии редких элементов имени Большакова К.А. Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА)

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Защита состоится «29» октября 2024 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



Прохорова Татьяна
Юрьевна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтетический иванюкит (SIV) зарекомендовал себя как эффективный сорбент по отношению одно- и двухвалентным катионам металлов, сорбция протекает по пути ионного обмена внекаркасных катионов, и это позволяет модифицировать SIV различными катионами. В разрезе этой работы особенно интересна возможность получения гидразин-замещенных образцов. Наличие жесткого отрицательно заряженного титаносиликатного каркаса с внекаркасными противоионами подразумевает возможность регенерации сорбента.

В 1967 г. были синтезированы соединения состава $(D_{2/n}O)_x \cdot TiO_2(SiO_2)_y$, где D – моно- и бивалентные металлы, аммоний или водород; n – валентность D, x лежит в пределах от 0,5 до 3 и y лежит в пределах от 1,0 до 3,5. Эти соединения обладали ионообменными свойствами, и авторы выделили их в класс «титановые цеолиты». Другой важной ступенью в развитии химии каркасных титаносиликатных сорбентов стало получение в 1986 г. аналога минерала ситинакита, ETS (Engelhard TitanoSilicate). Затем был получен аналог минерала зорита, ETS-4. Термическая устойчивость и относительно небольшая сорбционная емкость этого соединения препятствует его широкому применению. Более успешен в коммерческом плане другой представитель этого класса веществ – ETS-10, который обладает большими по размеру порами и термически более стабилен.

Изначально для получения SIV применяли изопропилоксид титана. Высокая стоимость этого реактива лишает перспективы промышленного применения SIV. Более дешевым источником титана при синтезе может выступать тетрагидрид титана, но он неудобен в применении из-за склонности к гидролизу. Удачным аналогом подобных соединений могут быть водорастворимые сульфатные соли титана: титанил сульфат или сульфат титанила и аммония.

Обе эти соли могут быть получены в процессе серноокислотной переработки титанитового концентрата, который ранее производился малыми партиями на АО «Апатит» (Мурманская область). Спрос на такой продукт на рынке слабый, поэтому в настоящее время его совместно с титаномагнетитом и эгирином сбрасывают в хвостохранилища. При этом с одним только титанитом ежегодно теряется более 150 тыс. т. в пересчете на диоксид титана.

Из-за природных аномалий в массиве пород г. Коашва (Хибинский массив, Кольский полуостров) встречаются так называемые титанитовые «линзы» - аномально обогащенные титанитом участки размером около 25 м. При поступлении на обогатительную фабрику такая руда затрудняет выделение типового апатитового концентрата, но, вместе с тем, химическое обогащение ее с получением высокотитанового концентрата (до 30%_{масс} по TiO₂) может быть

перспективным для производства титановых продуктов, в том числе и титаносиликатных сорбентов.

С другой стороны, на предприятиях АО «Кольская ГМК» (г. Мончегорск, Мурманская область) при реализации мероприятий, направленных на снижение негативного влияния производства на окружающую среду, образуются значительные объемы некондиционных продуктов газоочистки, извлечение из которых микропримесей (ценных как самостоятельные продукты, но вредных, при присутствии в основной продукции производства) остается одной из наиболее актуальных задач. Например, образующиеся при обжиге никелевого концентрата в печах «кипящего слоя» пыли в настоящее время перерабатываются на установке по схеме, включающей водное, затем хлоридное выщелачивание и осаждение свинцового кека. Однако, маточные растворы могут содержать остаточные количества свинца и серебра, которые препятствуют их использованию в действующей технологии.

Разработанная в 80-е годы XX века концепция Кольского химико-технологического кластера подразумевает использование отходов одних предприятий Мурманской области в качестве исходного сырья других предприятий. В рамках этой идеи настоящая работа может выступить в качестве связующего звена между двумя промышленными гигантами. Необходимая для переработки титанитового концентрата на АО «Апатит» (который сейчас не производится) серная кислота является одним из сопутствующих продуктов переработки медно-никелевых сульфидных руд АО «Кольская ГМК». В свою очередь, полученный из продуктов переработки титанитового концентрата SIV может быть применен для доочистки производственных растворов АО «Кольская ГМК».

Цель работы:

Исследование использования SIV, полученного из нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова, в качестве сорбента по отношению к катионам серебра и свинца при очистке технологических растворов медно-никелевых производств от мешающих основной технологии примесей.

Поставленная цель была достигнута путем решения ряда задач:

1. Выявление оптимальных условий получения сульфатных титановых солей из титанит-апатит-нефелиновой руды;
2. Изучение возможности получения синтетических титаносиликатных сорбентов из водорастворимых сульфатных солей титана;
3. Определение оптимальных условий получения гидразин-замещенных форм таких сорбентов;
4. Исследование сорбционного поведения синтетического иванюкита и его гидразин-замещенной формы по отношению к серебру и свинцу в модельных водных растворах;

5. Изучение возможности очистки маточного раствора осаждения выщелачивания пылей АО «Кольская ГМК» от микропримесей свинца и серебра.

Научная новизна работы:

1. Установлена возможность получения SIV из продуктов переработки титанит-апатит-нефелиновой руды;

2. В процессе исследования сорбционного поведения природного и синтетического иванюкита в растворах свинца и серебра установлен механизм сорбции свинца;

3. Впервые показана возможность применения SIV для очистки растворов выщелачивания пылей предприятий цветной металлургии от примесей свинца и серебра.

Теоретическая и практическая значимость работы. Доказана возможность получения SIV из продуктов сульфатной переработки титанит-апатит-нефелиновых руд и его применения для очистки модельных водных растворов и растворов переработки пылей медно-никелевого производства от примесей серебра и свинца.

Положения, выносимые на защиту:

1. В гидротермальных условиях синтезирован аналог минерала иванюкита с использованием в качестве титанового прекурсора продуктов сернокислотной переработки химически очищенной от примесей минералов апатита и нефелина титанит-апатит-нефелиновой руды, а именно сульфатных солей титанила: титанилсульфата аммония моногидрата и титанила сульфата моногидрата;

2. Установлено, что синтетический иванюкит является эффективным сорбентом при очистке от свинца маточных растворов, образующихся на предприятиях медно-никелевого производства при переработке пылей обжига никелевого концентрата;

3. Установлено, что гидразин-замещенная форма SIV извлекает серебро из водных растворов с переводом его в металлическую форму. Продукт такого взаимодействия – покрытый металлическим серебром титаносиликатный сорбент – является перспективным функциональным материалом для переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих йод, цезий и стронций.

Методы получения и исследования. Методы получения и исследования образцов включали гидротермальный синтез, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, ИК-спектроскопию масс-спектрометрию, рН-метрию.

Достоверность полученных результатов подтверждена сходимостью результатов параллельных опытов по синтезу, сорбции, сопоставимостью

полученных результатов для природных и синтетических аналогов с данными других авторов по аналогичным сорбентам; использованием современных подходов к изучению кристаллических соединений и общепризнанно высокой квалификацией специалистов в области минералогии, кристаллохимии и радиохимии, участвовавших в получении и интерпретации результатов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Работа соответствует следующим направлениям исследований научной специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов»:

- п.1. Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье;
- п.2. Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем;
- п.3. Рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления;
- п.8. Разработка принципов экологической безопасности и промышленного развития на примере металлургии;
- п.9. Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов;
- п.19. Гидрометаллургические процессы и агрегаты;

Апробация работы осуществлена представлением промежуточных результатов исследования на:

1. 75-й международной технической ярмарке в «International Technical Fair ITF 2019», Пловдив, Болгария, 2019;
2. XXII международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, Россия, 2019;
3. XII российском семинаре по технологической минералогии с международным участием «Минералого-технологическая оценка новых видов минерального сырья», Петрозаводск, Россия, 2019;
4. XIII межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, Россия, 2019;
5. XVIII международной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2021;
6. XIV международной on-line Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия, 2021.

По результатам работы оформлено 1 патентное свидетельство и получен отзыв на испытания.

Личный вклад автора состоит в обобщении литературных данных, определении условий обогащения и сернокислотного разложения титанитовой руды, подбора условий для приготовления титан-кремниевой золя и гидротермального синтеза SIV, определении оптимальных условий получения

его гидразин-замещенной формы, планировании и проведении ионообменных экспериментов, интерпретации и обобщении полученных данных, подготовке образцов для всех проведенных исследований, написании статей и тезисов для представления результатов работы, написании заявок на изобретения.

Публикации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 3 статьях, входящих в международную базу данных «Сеть науки» (Web of Science), 1 патенте РФ и 13 статьях в прочих отечественных журналах, сборниках тезисов и материалов конференций.

Связь работы с государственными заданиями и научными программами. Исследование выполнялось в рамках Государственного задания №0226-2018-0009.

Исследование проводилось при поддержке:

1. проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90326 «Получение и использование минералоподобных титаносиликатов группы иванюкита в качестве сорбентов цветных, благородных металлов и радионуклидов» 2020-2022 гг.;

2. проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-12039 «Новые микропористые титаносиликаты и их синтетические аналоги: кристаллохимия, функциональные свойства, технологии получения и использование для переработки промышленных стоков и жидких радиоактивных отходов», 2018-2021 гг.;

3. проекта Российского научного фонда №21-77-10103 «Создание новых функциональных материалов на основе минерального сырья в Арктической зоне РФ: кристаллохимия, тополого-геометрический анализ, ионный обмен, синтез, технологии производства», 2021-2024 гг.;

4. совместного проекта PhosAgro/UNESCO/IUPAC по программе «Зеленая химия для жизни» в 2019-2021 гг.,

5. Министерства образования и науки Мурманской области в виде гранта в форме субсидий из областного бюджета некоммерческим организациям, не являющимся казенными учреждениями, на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2021 году на реализацию проекта «Применение сорбентов на основе редких минералов Кольского полуострова для очистки электролитов медно-никелевого производства от примесей серебра, свинца и кадмия с последующим их переводом в металлическую форму», 2021 г.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 3 приложений. Работа изложена на 142 страницах, содержит 38 таблиц, 24 рисунка. Список цитируемой литературы включает 139 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы. Приведена актуальность исследования, поставлены цели и задачи, дана характеристика объектов исследования, сформулированы практическая значимость, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме исследования, включающий разделы по титановому сырью; методам получения титаносиликатов; по проблемам переработки пылегазовых отходов в технологии медно-никелевого сырья и по исследованию сорбционных свойств иванюкита.

В выводе к главе 1 сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе описываются объекты исследования, методики, применяемые в работе и аппаратурное исполнение экспериментов.

Третья глава посвящена описанию подготовок титанитовой руды к переработке, её очистке, сернокислотному вскрытию, кристаллизации титановых солей, приготовлению из них титан-кремниевый прекурсора, гидротермального синтеза иванюкита и гетерофазного модифицирования его ионами гидразиния.

Раздел 3.1 посвящен вопросу химической переработки титанитовой руды с получением титанитового концентрата. Принципиальная технологическая схема переработки титанитовой руды на концентрат представлена на рисунке 1.

Для изучения особенностей обогащения и переработки подобных руд отобрали партию массой около 4 тонн, из которой выбрали образцы с ярко выраженными скоплениями минерала титанита. Образцы измельчали в лабораторной щековой дробилке, после чего классифицировали на сите с ячейкой 2,5 мм. Раздробленные образцы измельчали в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами в качестве мелющих тел с получением фракции 0,040мм-более 75%. Содержание основных компонентов в руде приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание основных компонентов в руде

Компонент	Содержание, % _{масс}
TiO ₂	22,5
Fe ₃ O ₄	2,4
Al ₂ O ₃	11,9
P ₂ O ₅	4,1
SiO ₂	29,2
CaO	28,9
Сумма	99,0

Присутствие примесей согласуется с составом комплексных апатито-нефелиновых руд Хибинского массива.

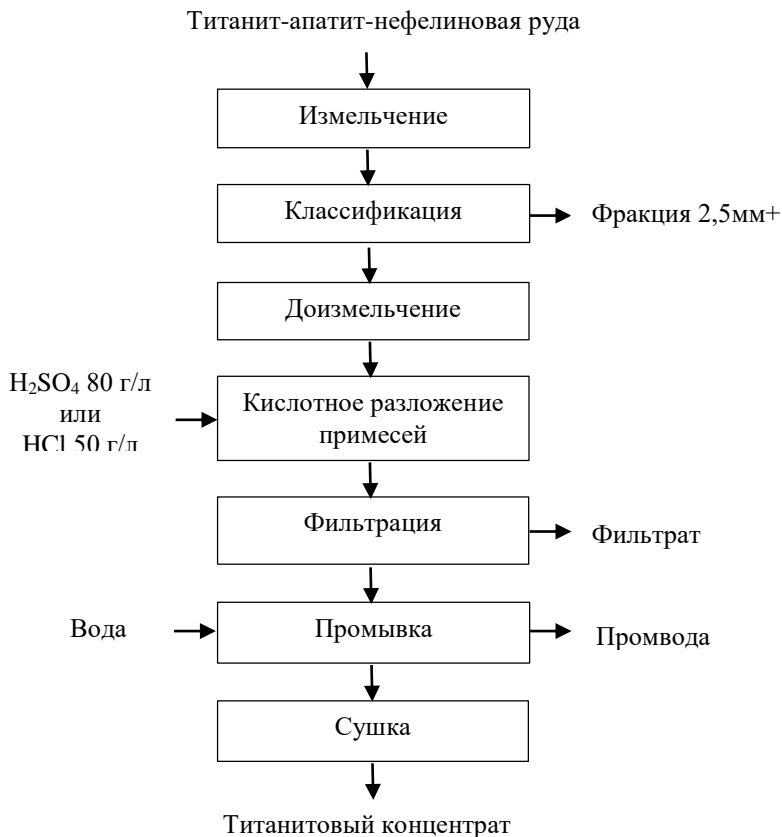


Рисунок 1 – Технологическая схема химической очистки титанит-апатито-нефелиновых руд

В ходе подбора оптимальных параметров выщелачивание примесей проводили растворами серной и соляной, в каждой серии опытов исследовали эффективность очистки как при комнатной температуре, так и при нагреве до 323К.

Исследования показали, что обработка измельченной руды при комнатной температуре приводит к удалению примеси нефелина, однако очистка от примеси апатита протекает неполно. При повышении температуры до 323К выщелачиваются и апатит, и нефелин, однако образующий кремнийсодержащий раствор нестабилен и склонен к гелеобразованию.

Для предотвращения желатинизации раствора прибегали к двухэтапной очистке титанитовой руды – сначала удаляли примесь нефелина, после чего кек очищали от примеси апатита новой порцией кислоты, но при 323К.

В разделе 3.2 описаны результаты исследования сернокислотного разложения полученных концентратов. Продукт перерабатывали по двум методикам:

1. разбавленной серной кислотой (до 600 г/л H_2SO_4) – жидкофазный вариант;
2. концентрированной серной кислотой (860-950 г/л H_2SO_4) – твердофазный вариант.

В первом случае степень вскрытия достигала 82%, зависимость степени вскрытия от условий протекания процесса представлены на рисунке 2. Продуктом переработки являлись сульфатные титановые растворы (74 г/л TiO_2 и 576г/л H_2SO_4), которые далее использовали для выделения титанила сульфата моногидрата методом кристаллизации.

При вскрытии концентрата серной кислотой 550-600 г/л процесс занимает много времени, а степень извлечения TiO_2 в жидкую фазу относительно невысока. Методика разложения концентрата по второму варианту направлена на устранение выявленных недостатков с целью усовершенствования не только операции сульфатизации титанита, но и технологии в целом.

Вскрытие осуществляли при концентрации 850 и 950 г/л H_2SO_4 (Рисунок 3 и 4 соответственно), продуктом разложения являлся комплексный осадок сульфатов титана и кальция, который выщелачивали дистиллированной водой с получением титансодержащего раствора, из которого кристаллизацией выделяли двойную соль СТА.

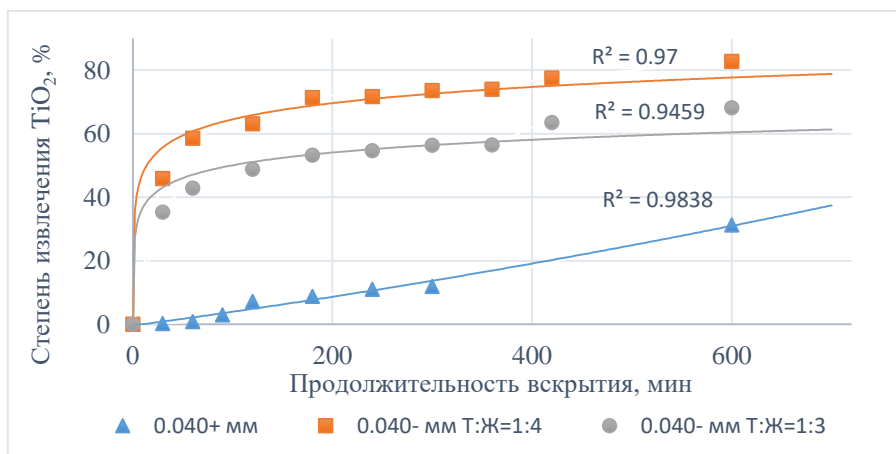


Рисунок 2 – Влияние условий разложения концентрата на степень извлечения титана раствором H_2SO_4 600 г/л

Характер кривых выщелачивания титана объясняется тем, что титан (IV) вначале переходит в жидкую фазу реакционной массы, а затем осаждается в виде титанила сульфата моногидрата. При повышении концентрации кислоты увеличивается скорость процесса, но снижается степень извлечения титана из концентрата. Объяснение этому дано в следующем разделе.

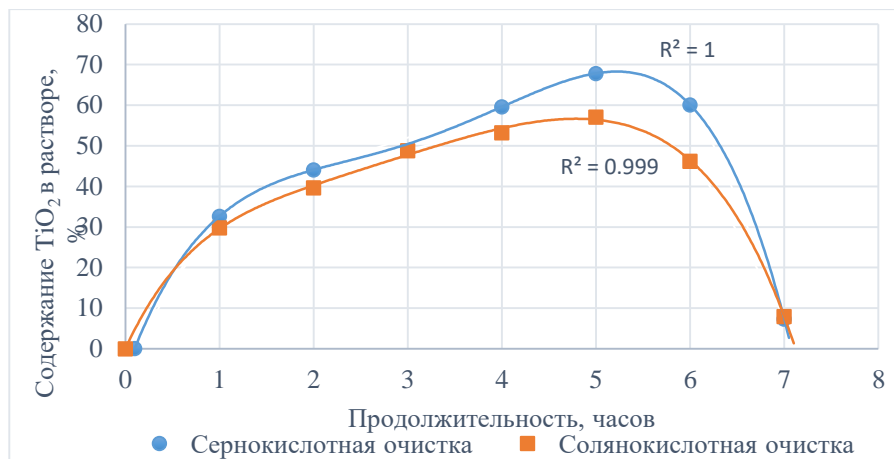


Рисунок 3 – Изменение содержания TiO_2 в жидкой фазе от времени вскрытия ($C(H_2SO_4)=850$ г/л)

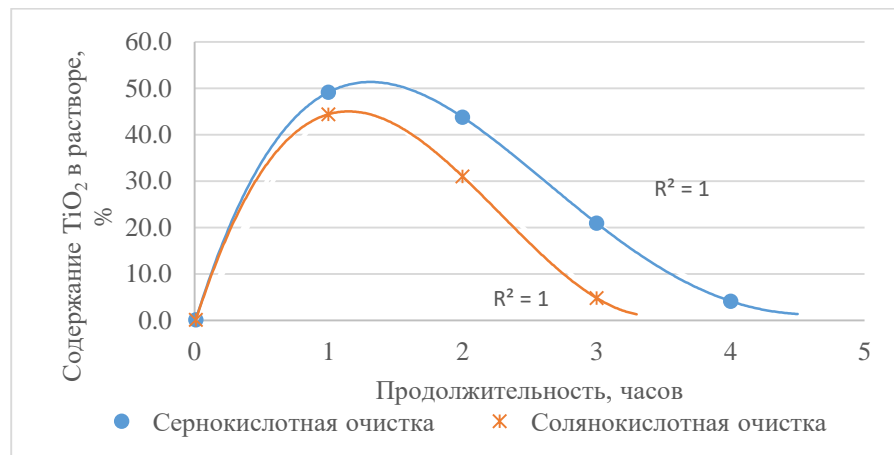


Рисунок 4 – Изменение содержания TiO_2 в жидкой фазе от времени вскрытия ($C(H_2SO_4)=950$ г/л)

Раздел 3.3 посвящен изучению кинетики сульфатизации титанитового концентрата. Кинетику процесса исследовали при двух температурах – 100°C и 146°C в течение 36 и 6 часов соответственно, при гидромодуле 1:3 и концентрации серной кислоты 950 г/л, т.е. в условиях, характерных для области существования моногидрата титанилсульфата.

По мере вскрытия отбирали пробы и определяли содержание TiO_2 в реакционной массе. Графические зависимости содержания титана в растворе от времени представлены на рисунке 5.

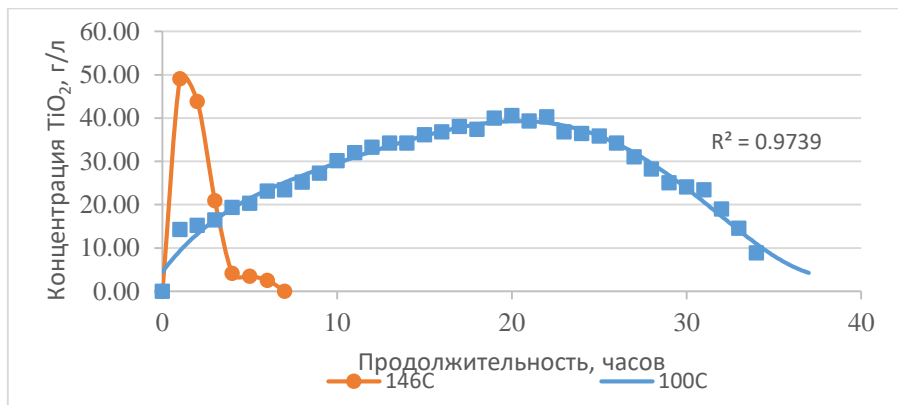


Рисунок 5 – Изменение содержания TiO_2 в жидкой фазе от времени вскрытия титанитового концентрата

На представленной графической зависимости четко прослеживается две области протекания процесса – кинетическая и диффузионная. При температуре 146°C кинетическая стадия составляет 3-5 мин, при 100°C – до 60 мин и характеризуется весьма интенсивным взаимодействием компонентов. Через 10 мин при 146°C и через 60 мин при 100°C наступает более медленная диффузионная стадия реакции сульфатизации.

Процесс описывается кинетическим уравнением, выведенным для процесса растворения ильменитового концентрата или титановых шлаков в серной кислоте на основании общих представлений о гетерогенных реакциях и с учетом того, что продукты, полученные при растворении, можно обнаружить как в растворе, так и в твердой фазе. Уравнение (1) в прямолинейных координатах имеет вид:

$$\lg \frac{1}{\sqrt[3]{1-a}} - 1 = \lg k + n \lg t \quad (1)$$

Дифференцированием уравнения (1) по времени находили скорость процесса (2):

$$\frac{da}{dt} = K(\sqrt[3]{1-a})^4 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{1-a}} - 1\right)^{1-\frac{1}{n}} \quad (2)$$

где K – константа скорости, связанная с постоянными k и n соотношением (3):

$$K = 3nk^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

С учетом вычисленных величин k и n по уравнению (3) рассчитывали средние значения констант скоростей процесса (c^{-1}) сульфатизации при разных температурах.

Энергию активации определяли по (4):

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T_1, T_2 – температуры, при которых проводились вскрытия (100°C и 146°C соответственно);

k_{T_1}, k_{T_2} – константы скорости реакции.

Экспериментальные данные кинетики сульфатизации титанитового концентрата обработанные в координатах уравнения (1) представлены на рисунке 7.

По уравнению (3) рассчитаны средние значения констант скоростей процесса (c^{-1}) сульфатизации при разных температурах:

$$K_{100C} = 2,38 \cdot 10^{15}; K_{150C} = 4,4 \cdot 10^5.$$

Энергию активации можно определить по (4) и для данного процесса она составляет 58,96 кДж/моль, и, следовательно, наибольшее влияние на скорость выщелачивания имеет изменение температуры.

Раздел 3.4 посвящен вопросам получения титановых солей титана из растворов разложения титанитового концентрата.

Для получения титановой соли в виде титанисульфата моногидрата - $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ) использовали раствор, полученный по жидкофазному варианту. Титансодержащий раствор укрепляли до 950 г/л введением концентрированной серной кислоты нагревали при постоянном перемешивании до 146°C, после чего вносили зародыши СТМ (5% от теоретического выхода). После выдержки при кипении в течение 5-6 ч и последующего охлаждения суспензию отфильтровывали и промывали холодной (3-7 °C) подкисленной водой. Извлечение TiO_2 в СТМ составило 96-97%.

Для получения аммония титанила сульфата – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) использовали растворы, полученные по твердофазному варианту вскрытия концентрата с промежуточным получением сульфатного кека, состоящего из сульфатов титана и кальция, а также кремнезема. Содержание титана в растворе полученного после выщелачивания сульфатного кека составляло 80-120 г/л по TiO_2 при содержании H_2SO_4 110-160 г/л. Этот раствор использовали для выделения СТА методом реагентной кристаллизации. Раствор укрепляли кислотой до 350 г/л, затем в него в течение 2 ч загружали сульфат аммония при перемешивании, после чего суспензию перемешивали еще 2 ч и оставляли на 2 ч для формирования и роста кристаллов. После проведения фильтрации суспензии осадок СТА на фильтре промывали насыщенным раствором сульфата аммония.

В разделе 3.5 описывается получение SIV гидротермальным методом.

SIV получали по методике, согласующейся с общей для ТСФТ методике гидротермального синтеза: приготовление при постоянном перемешивании титан-кремниевой щелочной композиции. Для синтеза выбрали мольное соотношение $\text{Ti}:\text{Si}:\text{Na}:\text{H}_2\text{O}=1:4,5:1:180$. В качестве титанового соединения использовали полученные ранее СТМ и СТА.

Для сравнения свойств иванюкит также синтезировали из тетраоксида титана. Золь-гель готовили путем последовательного растворения в дистиллированной воде гидроксида натрия и пятиводного метасиликата натрия готовили, в которую при постоянном перемешивании и контроле температуры тонкой струйкой вносили тетраоксид титана.

В разрабатываемом в настоящей работе способе предлагается использовать СТМ, который растворяют в подкисленной серной кислотой дистиллированной воде при 50°C с получением раствора, содержащего 100 г/л TiO_2 . В полученный раствор при перемешивании вливали щелочную компоненту. Золь перемешивали 2 часа, выдерживали в никелевом сосуде в автоклавных условиях при 180°C в течение 96 часов, декантировали, распульповывали, фильтровали, промывали и растирали в ступке. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают соответствие полученной фазы иванюкиту-Т.

Для изучения возможности получения иванюкита из СТА использовали реакторы гидротермального синтеза с фторопластовыми вкладышами емкостью 40, 100, 200 и 450 cm^3 . Мольное соотношение компонентов составляло $5.6 \text{ Na}_2\text{O} : 3.1 \text{ SiO}_2 : \text{TiO}_2 : 130.4 \text{ H}_2\text{O}$. В автоклав помещали навеску метасиликата и гидроксида натрия, добавляли дистиллированную воду и перемешивали стеклянной палочкой до растворения, после чего вносили навеску СТА, повторно перемешивали и выдерживали в автоклаве при 100°C в течение 24 часов, после чего резервуар резко охлаждали в холодной воде. Маточный раствор декантировали, осадок отфильтровывали, промывали и сушили как указано выше.

В разделе 3.6 приводятся результаты исследований модифицирования синтетических иванюкитов ионами гидразиния.

Для определения оптимальных условий сорбции гидразина иванюкитом из растворов солей гидразина при 293К варьировали гидромодуль от 1:500 до 1:33, время контактирования от 4 до 72 часов. В фильтраатах после сорбции определяли концентрацию гидразина, натрия, измеряли рН.

На основании полученных данных построили графическую зависимость (рисунок 6). Большая степень извлечения гидразиния достигается из растворов N_2H_5Cl , а не из N_2H_5OH .

Более полно сорбция гидразина из раствора гидразин гидрата протекает на образце SIV_{TiCl_4} , нежели чем для SIV_{STM} . Возможным объяснением этого может служить то различия в удельной площади поверхности: $87 \text{ м}^2/\text{г}$ для SIV_{STM} и $124 \text{ м}^2/\text{г}$ для SIV из $TiCl_4$.

Из раствора N_2H_5Cl степень извлечения ионов гидразиния SIV_{TiCl_4} возрастает по мере увеличения массы навески до 150 мг, после чего плавно понижается. Это можно объяснить тем, что ионы натрия, выходя из каналов иванюкита и замещаясь на ионы $N_2H_5^+$ повышают рН раствора, снижая эффективность сорбции. SIV_{STM} , несмотря на еще меньшие значения рН в растворах после сорбции, сорбционных свойств по отношению к ионам гидразиния практически не проявил. Оптимальный диапазон рН для протекания процесса находится в нейтральной области.

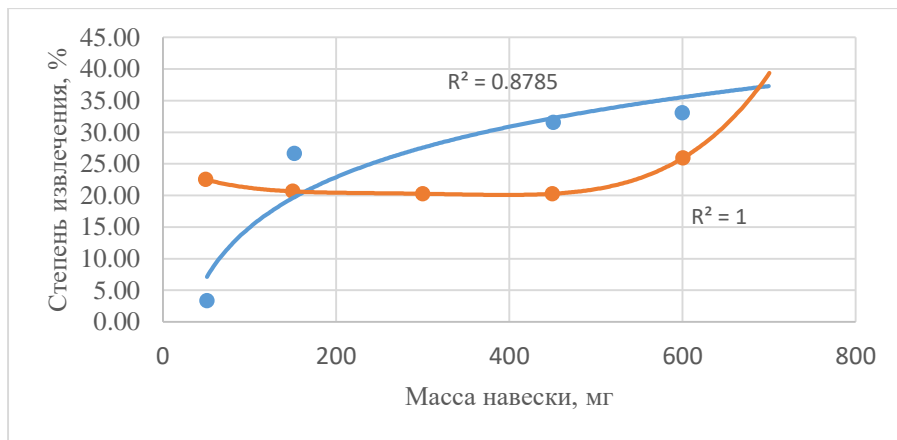


Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения $N_2H_5^+$ из его водных растворов от массы навески сорбента

Максимальная сорбционная емкость для SIV по отношению к ионам гидразиния достигается при соотношении Т:Ж=1:133 и составляет 74 мг/г.

Раздел 3.7 посвящен изучению устойчивости сорбентов в агрессивных средах. Это актуально в разрезе того, что растворы, образующиеся на металлургических производствах, во многих случаях являются агрессивными. Образцы SIV теряют от 20 до 40% массы, но сохраняют свою кристалличность.

Глава 4 посвящена исследованию сорбционного поведения порошков SIV по отношению к серебру и свинцу.

В **разделе 4.1** исследовали сорбцию из модельных растворов серебра и свинца.

Поведение SIV по отношению к серебру исследовали на примере 0,091 г/см³ раствора AgNO₃ при гидромодуле от 1:500 до 1:40 (г/мл), постоянном перемешивании в течение 4 часов при 293К. Во всем диапазоне соотношений Т:Ж сорбционные свойства по отношению к серебру SIV не проявил, исследование морфологии частиц до и после сорбции не выявило разницы.

Так как иванюкит способен извлекать из водных растворов катионы гидразиния, исследовали возможность извлечения серебра из водного раствора посредством SIV-N₂H₅, получение которого описано выше. На рисунке 7 представлены SEM-изображения частиц SIV после сорбции, на которых видно, что серебро восстанавливается на поверхности частиц сорбента с переходом в металлическую форму.

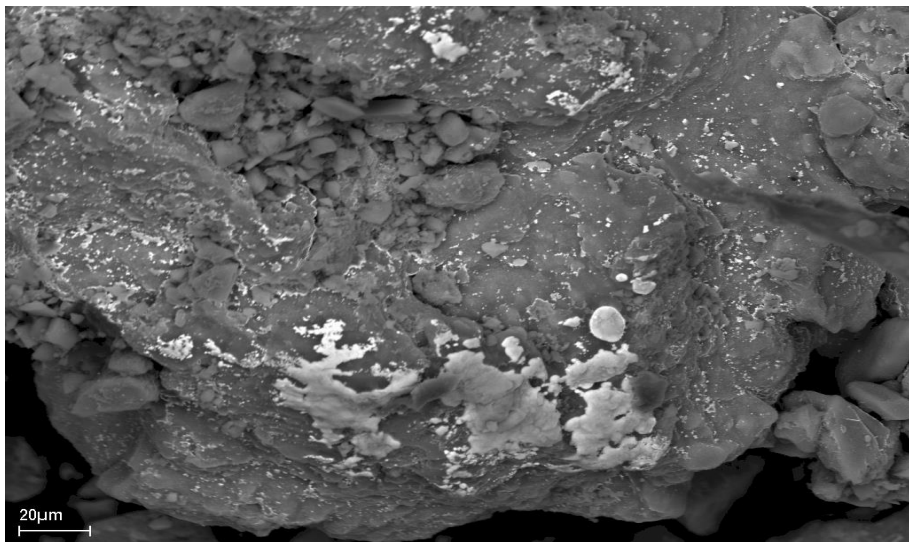


Рисунок 7 – Частица SIV-N₂H₅, покрытая металлическим серебром после выдерживания в растворе AgNO₃

Для исследования возможности извлечения свинца из водных растворов синтетическим иванюкитом провели серию опытов, в ходе которых навески SIV_{TiCl_4} , SIV_{CTM} , SIV_{CTA} массой 0,5 грамм подвергали перемешиванию в растворах нитрата свинца трех различных концентраций: 0,5 г/л, 1,0 г/л и 2,0 г/л по Pb^{2+} .

Опыт проводили при постоянном перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:133. Степень извлечения свинца из раствора достигает 99,99%, СОЕ возрастает от 71,93 мг/г для 0,5 г/л раствора до 356,31 г/л для раствора, содержащего 2 г/л свинца.

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности иванюкита в извлечении свинца из растворов. С целью уточнения кристаллической структуры природный кристалл иванюкита поместили в раствор $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией свинца $C(Pb) = 2$ г/л на 24 часа при 293К, после чего изучали методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии. Порошки синтетического иванюкита после сорбции исследовали методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии (рисунок 8, 9).

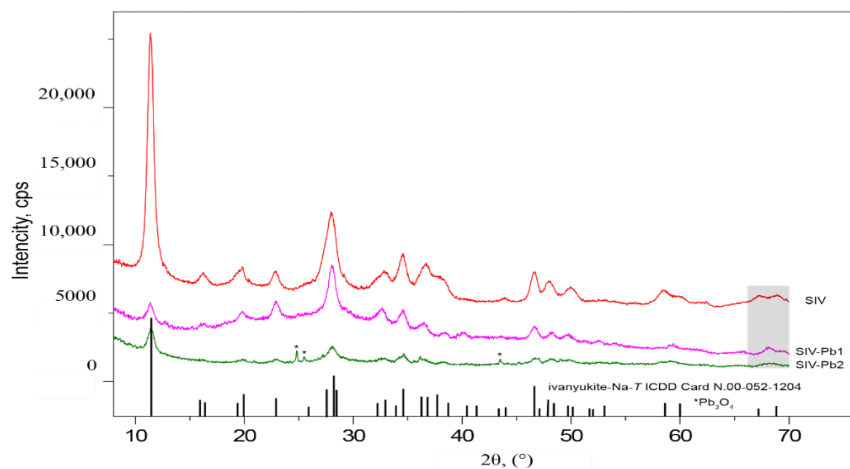


Рисунок 8 – дифрактограммы SIV до и после сорбции свинца из раствора нитрата свинца.

Возникновение двух пиков ($67,15^\circ 2\theta$ и $68,80^\circ 2\theta$) в образце SIV-Pb вместо пика $68,18^\circ 2\theta$ в образце SIV свидетельствует об изменении группы симметрии с R3m на P-43m. Повышение содержания свинца приводит к исчезновению всех пиков в этой области, это может быть объяснено увеличением степени поглощения рентгеновского излучения. После насыщения сорбента свинцом на поверхности частиц наблюдается рост кристаллов Pb_3O_4 , что подтверждается

данными сканирующей электронной микроскопии и появлением пиков на $24,82^{\circ}2\theta$, $25,49^{\circ}2\theta$, $43,48^{\circ}2\theta$. Данные монокристалльной дифрактометрии подтверждают изменение группы симметрии, структурная формула SIV-Pb может быть записана как $Pb_{1,26}[Ti_4O_{2,52}(OH)_{1,48}(SiO_4)_3] \cdot 3,32(H_2O)$.

Самые интенсивные ИК-пики сдвинуты примерно на 60 см^{-1} (до 588 и 594 см^{-1}) в случае SIV-Pb по сравнению с SIV (540 см^{-1}), подобный сдвиг наблюдается при сравнении природных ромбоэдрических и кубических форм. В общем, спектры свинцовой формы природного иванюкита соответствуют кубической форме природного иванюкита, в то время как спектры SIV-Pb соответствуют обоим (кубической и тригональной) формам – присутствует пик на 498 см^{-1} , который характерен для свинцовой формы природного иванюкита, но также присутствуют пики в области 220 и 351 см^{-1} , которые характерны для тригональной формы SIV.

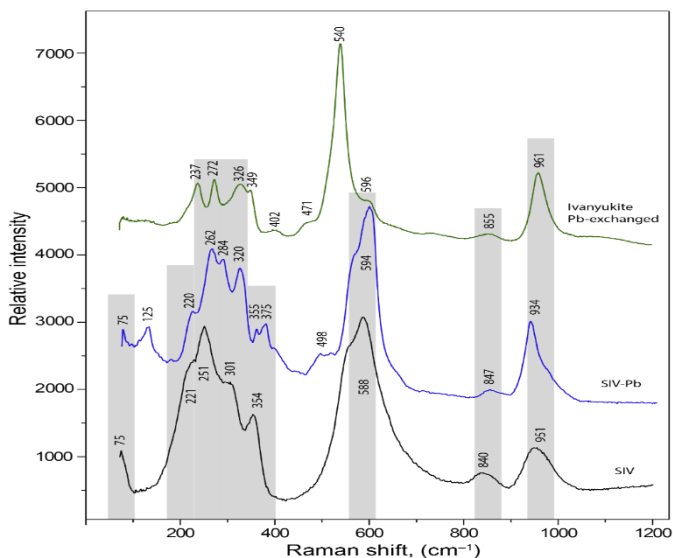


Рисунок 9 – спектры рамановской спектроскопии SIV, свинцовой формы SIV и свинцовой формы природного иванюкита

В разделе 4.2 описано исследование сорбции серебра и свинца из растворов хлоридного выщелачивания пылей АО «Кольская ГМК». С целью имитации раствора хлоридного выщелачивания пылей приготовили раствор, содержащий 200 г/л NaCl (что соответствует содержанию натрия на уровне 65 г/см^3 и содержанию хлора на уровне 135 г/см^3) и $0,2\text{ г/л AgNO}_3$ (что соответствует

содержанию серебра 0,15 г/л). Для обеспечения возможности соотнесения результатов эксперимента с полученными ранее, условия эксперимента не меняли.

На основании полученных данных выяснили, что гидразин-замещенный SIV извлекает серебро из простых растворов, перешли к исследованию сорбционного поведения по отношению к катионам серебра из реальных растворов металлургического производства АО «Кольская ГМК» следующего состава (г/л): Na – 180,8; Ni – 85,9; Cu – 3,52; Ag – 340.1 мг/л; Pb - 1.03; Cl - 232,92.

Эксперимент проводили при соотношении Т:Ж=1:150 при постоянном перемешивании в течение 4 часов при 293К. По окончании эксперимента отделяли осадок от раствора, промывали и сушили.

Результаты анализа фильтратов показывают, что SIV не извлекает серебро из раствора данного состава. Насыщенные ионами гидразиния образцы SIV способны извлечь до 16,2 % от исходного содержания серебра в растворе (СОЕ – 8.25 мг/г). Степень извлечения свинца из такого раствора достигает 10%. Вероятно, успешному протеканию сорбции препятствует высокое содержание натрия и никеля.

Изучали поведение SIV в реальном растворе хлоридного выщелачивания никелевых пылей. Такой раствор содержит примесные количества свинца – до 60 мг/л, которые могут снижать эффективность получения чистового никеля. Эксперимент проводили при гидромодуле 1:100 в течение 4 часов при постоянном перемешивании при комнатной температуре, осадок отделяли центрифугированием, промывали и сушили.

При таких условиях достигается степень извлечения свинца до 71% при остаточной концентрации Pb=5,9 мг/л.

Из заключения отзыва на испытания инженерного центра АО «Кольская ГМК» следует, что полученные результаты исследования сорбционных свойств SIV «являются интересными с точки зрения проведения доочистки технологических растворов предприятия от примесей свинца», а сами сорбенты «могут быть рекомендованы для проведения дальнейших исследований по определению оптимальных условий сорбции свинца из технологических растворов».

В **Главе 5** представлены результаты приблизительной оценки затрат на производство SIV.

Основные выводы

1. Установлена возможность химического обогащения комплексных апатито-нефелиновых руд, имеющих повышенное содержание титанита, с получением сфенового концентрата. Продукты сернокислотной переработки такого сырья, сульфатные соли титана – титанилсульфат моногидрат и сульфат

титанила и аммония, могут быть использованы в качестве титанового прекурсора в гидротермальном синтезе аналогов минералов группы иванюкита;

2. Исследованы условия модификации SIV солями гидразина сорбционным методом. Выявлено, что значительно более полно ионы гидразиния извлекаются из раствора солянокислого гидразина, чем из раствора гидразина гидрата. Объяснением этому может являться предпочтительная область pH протекания процесса – нейтральная, именно в этой области pH наблюдается максимальная степень извлечения ионов гидразиния. Изначально кислый раствор солянокислого гидразина нейтрализуется внекаркасными катионами натрия и калия. Оптимальные условия для обработки сорбента – содержание ионов гидразиния в растворе на уровне 0,5...0,7 г/л при соотношении Т:Ж = 1:130.

3. Установлено, что для извлечения серебра из растворов предпочтительно применение модифицированного гидразином иванюкита. Механизм извлечения серебра заключается в восстановлении его на поверхности частиц сорбента до металлической формы. В то же время немодифицированный SIV не проявляет сорбционных свойств;

4. При исследовании сложных растворов с высоким хлоридным фоном (130...180 г/л) установлено, что присутствие хлорида натрия в растворе способствует извлечению серебра. Сорбционная емкость по отношению к серебру из хлоридного раствора, содержащего 130 г/л Cl, 60 г/л Na и 0,1 г/л Ag составляет 20 мг/г при степени извлечения серебра из раствора более 80%.

5. Показано, что для извлечения свинца из раствора, модифицирование сорбента гидразином не требуется. При сорбции из раствора с концентрацией свинца порядка 2 г/л сорбционная емкость SIV превышает 350 мг/г при степени извлечения компонента из раствора более 99%. Путем ионного обмена из природного кристалла получен иванюкит-Pb. На основании данных, полученных при помощи порошковой и монокристаллической дифрактометрии, а также Рамановской спектроскопии определена кристаллическая структура соединения. Установлено, что катион свинца занимает позицию в каналах иванюкита. При этом свинец не только входит в структуру сорбента, но образует на поверхности кристаллы Pb₃O₄;

6. Исследование сорбции свинца из реального некондиционного раствора, полученного на действующей установке по переработке обжиговых пылей АО «Жольская ГМК» показало возможность извлечения 65-70% металла. Это позволит использовать раствор в основной технологии производства никеля, соответствующего требованиям ГОСТ 849-2008.

Публикации автора по теме работы

1. **Samburov G.O.** A synthetic analog of the mineral ivanyukite: sorption behavior to lead cations / G.O. Samburov, G.O. Kalashnikova, T.L. Panikorovskii et al. // Crystals. – 2022. – 12 (3). – p.311. – doi: 10.3390/cryst12030311.

2. Gerasimova L.G. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite / L.G. Gerasimova A.I. Nikolaev <...> **G.O.Samburov** // Minerals. - 2019. – Т.9. №5. - С. 315. – doi: 10.3390/min9050315.

3. Gerasimova L.G. Titanite ores of the Khibiny apatite-nepheline-deposits: selective mining, processing and application for titanosilicate synthesis / L.G. Gerasimova, A.I. Nikolaev <...> **G.O.Samburov** // Minerals. - 2018. - №10. - С. 446. – doi: 10.3390/min8100446.

4. Рамзайцева В.В. Подготовка Cu, Zn-содержащего соединения для получения металл-органических веществ на основе синтетического аналога линтисита / В.В. Рамзайцева, Г.О. Калашникова, **Г.О. Самбуров** // Труды Кольского научного центра РАН. – 2020. - № 3-4. – С.151-156.

5. **Самбуров Г.О.** Сорбция ионов гидразиния синтетическими аналогами иванюкита и фожазита / Г.О. Самбуров, В.В. Рамзайцева, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. - 2019. – Т.10. №1-3. - С. 291-296.

6. Щукина Е.С. Нетрадиционные приемы в технологии получения титансодержащих функциональных материалов / Е.С. Щукина Ю.В. Кузьмич Ю.Г. <...> **Г.О. Самбуров** // Труды Кольского научного центра РАН. - 2018. – Т.9. №2-1. - С. 380-385.

7. **Самбуров Г.О.** Усовершенствование технологии получения соединений титана из обогащенной сфенитовой руды / Г.О. Самбуров, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. - 2018. – Т.9. №56. - С. 51-56.

8. **Самбуров Г.О.** Титансодержащий концентрат из "сфенитовых" руд / Г.О. Самбуров, Е.С. Щукина, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. - 2017. – Т.8. №5-1. - С. 148-154.

9. Gerasimova L.G. Nature-inspired synthesis technologies of functional titanosilicates / L.G. Gerasimova, G.Yu. Ivanyuk, <...> **G.O. Samburov** и др. // XIX International meeting on crystal chemistry, X-RAY diffraction and spectroscopy of minerals. Book of Abstracts., Под ред. С.В. Кривовичева. - Апатиты: 2019. – С.164.

10. **Самбуров Г.О.** Выделение серебра из водных растворов каркасными титаносиликатами / **Г.О. Самбуров**, Г.О. Калашникова, А.И. Николаев // Сборник тезисов докладов XIV международной конференции, посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН. – 2021. – с. 11-12.

11. **Самбуров Г.О.** Синтетические титаносиликаты SIV и AM-4 для извлечения благородных металлов из водных растворов металлургических производств / Г.О. Самбуров, Г.О. Калашникова, Д.В. Грязнова // Сборник

научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Под редакцией И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – 2021. – Т.2. – С.226-228.

12. Герасимова Л.Г. Фундаментальные исследования природных и синтетических титаносиликатов и их использование в решении экологических проблем Арктики / Л.Г. Герасимова, Г.О. Калашникова, <...> **Г.О. Самбуров** // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. – 2021. – С.363-366.

13. Калашникова Г.О. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин / Г.О. Калашникова, М.Н. Тимофеева, <...> **Г.О. Самбуров** // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. - 2020. - №17. - С. 231-235.

14. Герасимова Л.Г. Получение синтетического титаносиликата со структурой коробицынита / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, **Г.О. Самбуров** и др. // Сборник статей по материалам докладов XII Российского семинара по технологической минералогии. - 2019. – с. 97-100. – doi: https://doi.org/10.17076/tm13_15.

15. Герасимова Л.Г. Универсальная технология солянокислотной переработки титанита с получением функциональных материалов / Л.Г. Герасимова, Ю.Г. Киселев, <...> **Г.О. Самбуров** // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения доктора биологических наук, профессора В.В. Никонова. Под ред. Е.А. Боровичёва, О.И. Вандыш. - Апатиты: 2019. - 321-322 с.

16. **Самбуров Г.О.** Технология и применение титаносиликатных сорбентов каркасной структуры для очистки стоков от радионуклидов и катионов токсичных металлов / Г.О. Самбуров, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова Л.Г. и др. // Теория и практика проектного образования. - 2019. - №3 (11). - С. 75-80.

Патенты автора по теме работы

1. Патент № 2769193 С1 Российская Федерация, МПК С22В 11/00, С22В 3/06, С22В 7/02. Способ извлечения серебра из пирометаллургических отходов: № 2021124566 : заявл. 17.08.2021 : опубл. 29.03.2022 / А. И. Николаев, **Г.О. Самбуров**, Г.О. Калашникова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук".