

УДК 667.622.1

Е. С. Щукина, Ю. Г. Киселев, Л. Г. Герасимова

Получение титаносиликатных композиций из техногенных титаносодержащих отходов обогащения хибинских руд

Низкий уровень комплексности переработки сырья на горно-обогатительных предприятиях отрицательно влияет на экологию, нанося значительный вред окружающей среде. Между тем многие техногенные отходы являются дешевой сырьевой базой для получения ликвидной продукции функционального назначения, в частности неорганических наполнителей, которые широко используются в производстве лакокрасочных и строительных материалов, бумаги, пластмасс, изолирующих и защитных материалов. Повышение эксплуатационных и физико-химических свойств материалов достигается оптимизацией их состава и дисперсности частиц. На примере одного из объектов исследования, полученного из отходов обогащения нефелиновой флотации, показано, что высокая степень гомогенизации смесей с получением тонкодисперсных (75 % – фракция до 3–4 мкм) композиционных наполнителей достигается методом ультраизмельчения порошков с использованием шаровой планетарной мельницы за короткий промежуток времени (менее 1 часа). При использовании других способов измельчения, например с помощью шаровых или вибрационных мельниц, такой эффект не достигается. В условиях ультраизмельчения происходит ионизация и аморфизация поверхностного слоя частиц порошкообразного материала (механоактивация), что повышает его активность при взаимодействии с органическими и неорганическими связующими, обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики. Полученный наполнитель испытан в составе терморегулируемых герметиков и клеев, используемых в авиационной промышленности, судостроении и электронике. Для получения таких материалов используются сфен и нефелин, содержащиеся в техногенных отходах обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинского месторождения.

Ключевые слова: минеральные концентраты, техногенные отходы, диоксид титана, анатаз, механоактивация, герметик, клей, удельная поверхность, масляное число.

Введение

Рациональное природопользование – главное условие успешного экономического развития страны и жизнедеятельности человека. Экономика Мурманской области, как и экономика России, ориентирована преимущественно на эксплуатацию природных ресурсов с получением минеральных концентратов, а не конечной высокотехнологичной продукции, необходимой для развития передовых отраслей промышленности гражданского и оборонного назначения. Низкий уровень комплексности переработки сырья также отрицательно влияет на экологию, нанося значительный вред окружающей среде. Между тем многие техногенные отходы производств являются прекрасной базой для получения, например, наполнителей различного назначения. Неорганические наполнители широко используются в производстве лакокрасочных и строительных материалов, бумаги, пластмасс, изолирующих и защитных материалов и др. [1–4]. Важную роль в повышении эксплуатационных свойств получаемых материалов играют состав наполнителей и их физико-химические свойства, в том числе степень дисперсности. Чем меньше размер твердых частиц, тем выше степень гомогенизации рецептурного состава и меньше энергетические затраты на приготовление материалов. Рассмотрим конкретную область использования наполнителей – производство клеев и герметиков. Основные требования к герметикам: высокие показатели эластичности, адгезии к материалам конструкции, тепло- и морозостойкости, устойчивости к действию рабочих сред, влаги, света, озона, коррозионной инертности по отношению к поверхностям, контактирующим с герметиками [4]. В некоторых случаях, дополнительно к перечисленным свойствам – хорошие электроизоляционные характеристики, а также стойкость к действию ионизирующих излучений и др. Немаловажное значение для достижения таких характеристик имеют неорганические наполнители – диоксид титана, оксид цинка, оксид железа, диоксида кремния и др. У каждого наполнителя свои функции, а в общем их присутствие повышает качество конечной продукции. Зачастую в рецептуру добавляется не один, а несколько неорганических наполнителей, смешивание которых в процессе диспергирования с органическим компонентом смеси требует больших временных затрат, чем при работе с композиционным материалом гомогенного состава. Кроме того, такие композиции обладают не только свойствами входящих в их состав компонентов, но и новыми характеристиками, которые зачастую значительно повышают эффективность их использования.

Цель настоящего исследования заключается в изучении условий получения композиционных титаносодержащих наполнителей из продуктов химической переработки техногенных отходов обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд с использованием твердофазного супертонкого измельчения, исследование их свойств, применительно к использованию в составе герметиков и клеев.

Материалы и методы

Для получения титаносиликатных композиций использовали диоксид титана, гидроксид титана, диоксид кремния. В качестве рутилизирующего модификатора использовался оксид цинка. Характеристика материалов приведена в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика объектов исследования
Table 1. Characteristic of objects of study

Компонент	Характеристика
Диоксид титана	Анализ, содержание TiO_2 – 96 %, $S_{\text{уд}}$ – 3.61 $\text{см}^3/\text{г}$
Диоксид кремния	Содержание SiO_2 – 92.8 %, $S_{\text{уд}}$ – 38.9 $\text{см}^3/\text{г}$
Гидроксид титана	Рентгеноаморфный, содержание TiO_2 – 65.3 %
Оксид цинка	Марка Ч

В качестве основного метода, позволяющего гомогенизировать исходные компоненты, выбран метод механоактивации, широко используемый в химической технологии [5–7]. Титаносиликатные смеси с заданным количеством компонентов ($\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 0.1 - 1$ по массе) измельчали вначале с помощью механической фарфоровой ступки, после чего помещали образцы в планетарную мельницу типа Pulverisette-7, которая имеет четыре стакана для измельчения емкостью около 50 мл каждый и шары – диаметром 10 мм. Материал стенок измельчительных стаканов и материал шаров – металлический титан. Скорость вращения стаканов – 600 об/мин. Соотношение шары : измельчаемый материал равно 10 : 1. Количество измельчаемого материала в один стакан – 6 г. Продолжительность цикла механической активации – 1 час [8]. Порошки, полученные после механоактивации, прокаливали при температуре 850 °С.

Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu со скоростью 0.02 град/сек в диапазоне $2\theta = 6 - 180^\circ$, термограммы – с помощью ПРТ-1000 с Pt – PtRh термпарой со скоростью 10 град/мин, эталон Al_2O_3 . Также использовали оптический микроскоп (поляризационный микроскоп LEICA DM-2500P) и сканирующий растровый микроскоп – SEM LEO 420. Для характеристики поверхностных свойств порошков использовали анализатор поверхности Micrometrics ASAP 2000. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с сорбцией-десорбцией азота. Химический состав, включая микропримеси, определяли рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектрографа МАКС-GV. Также определялись основные свойства композиций применительно к их использованию в клеях и герметиках [9].

Результаты и обсуждение

Полученные при ультраизмельчении композиции независимо от природы титановой составляющей представляют собой порошки белого цвета. В композиции с исходными оксидными компонентами в процессе измельчения анатаз частично переходит в рутил (рис. 1). Причем повышение количества оксида кремния препятствует этому процессу за счет поглощения им энергии механического воздействия, приводящего к деформации структуры анатаза и к его перекристаллизации в рутил.

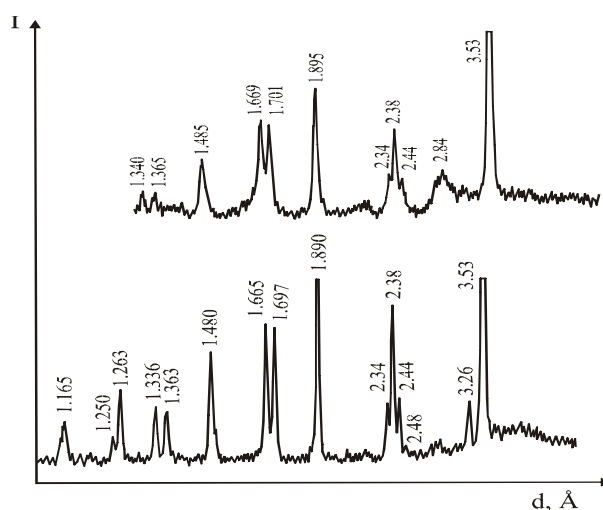


Рис. 1. Рентгенограммы композиций, полученных из оксидов с исходным соотношением $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 0.1
Fig. 1. X-ray patterns of compositions obtained from oxides, with an initial ratio of $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2$: 1 – 1 : 1; 2 – 1 : 0.1

Анализируя морфологические свойства поверхности частиц композиций (табл. 2), можно сказать, что удельная поверхность ее частиц после механоактивации повышается на 30 % при исходном соотношении $TiO_2 : SiO_2 = 1 : 0.1$ и незначительно уменьшается при $TiO_2 : SiO_2 = 1 : 1$ (по сравнению с показателем исходной смеси). Общий объем пор несколько выше в композиции с повышенным содержанием кремнезема. Судя по размеру, поровая система относится к мезопористой.

Таблица 2. Поверхностные свойства композиций
Table 2. The surface properties of the compositions

$TiO_2 : SiO_2$	$S_{уд}$, м ² /г (БЕТ)	$V_{пор}$, см ³ /г (адс.)	$V_{пор}$, см ³ /г (дес.)	$D_{пор}$, нм
1 : 0.1	10.80	0.080	0.081	20.61
1 : 1	25.75	0.103	0.097	16.93

Фракционный состав порошков ультраизмельченных оксидов практически идентичен. Размер агломератов, объединяющих наноразмерные кристаллиты, изменяется в незначительных пределах и соответствует следующим показателям: 50 % – фракция частиц размером 1.038–1.761 мкм, 75 % – 1.038–2.272, максимальный размер частиц – 8 мкм (рис. 2).

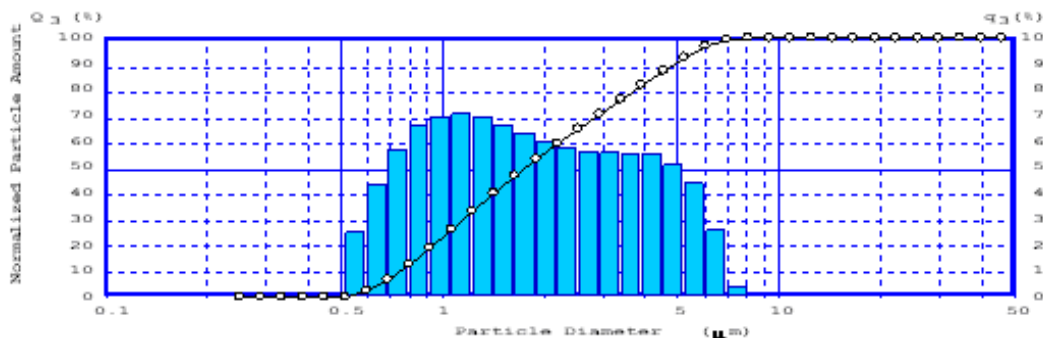


Рис. 2. Распределение частиц после механоактивации смеси оксида титана и кремнезема
Fig. 2. The distribution of the particles after mechanical activation of the mixture of titanium oxide and silica

Состав и свойства композиций приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав и свойства титаносиликатных композиций
Table 3. The structure and properties of the titanosilicate compositions

$TiO_2 : SiO_2$	pH	МЧ, г/100 г продукта	TiO_2 , %	SiO_2 , %
1 : 0.1	6.61	22	92.73	7.26
1 : 1	5.98	31	52.93	47.06

Образцы композиционных продуктов, полученные с использованием вместо оксида титана его гидроксида, после механоактивации по данным РФА не изменили структуру и остались рентгеноаморфными независимо от состава исходной смеси. В процессе прокаливании образцов гидроксид титана переходит в диоксид титана анатазной структуры (рис. 3).

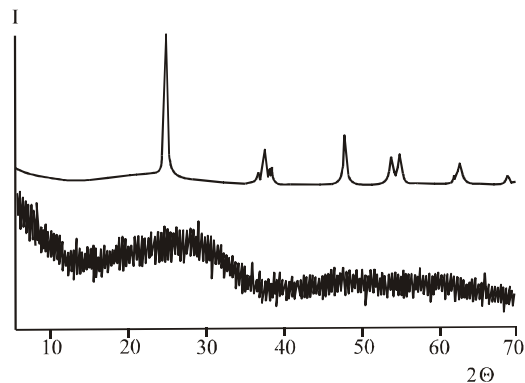


Рис. 3. Рентгенограммы композиции, полученной из гидроксида титана и оксида кремния, а также прокаленная композиция при 850 °С
Fig. 3. Radiographs of the composition obtained from titanium hydroxide and silicon oxide, and the composition calcined at 850 °С

Общие потери массы (ГТ) при термолize образцов примерно одинаковы – 16 %. Эффекты, соответствующие преобразованию структуры для образцов, – немногочисленны. Они соответствуют удалению свободной и связанной воды (52.1, 124.6) и кристаллизации диоксида титана анатазной структуры (501.9 и 602). Процесс завершается при температуре 550–600 °С. РФА механоактивированных образцов с гидроксидом титана, выдержанных при температуре 800 °С в течение 2 ч, подтверждают данные термолize – рис. 4.

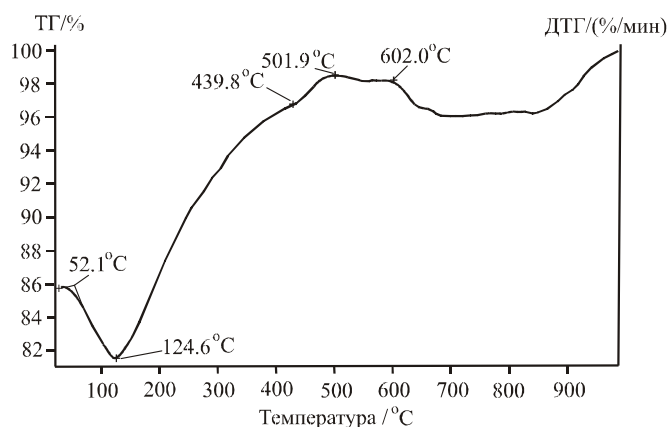


Рис. 4. Термограмма композиционного продукта
Fig. 4. Thermogram of the composite product

В табл. 4 приведены результаты исследований поверхности частиц синтезированных композиций.

Таблица 4. Характеристика поверхности частиц композиций
Table 4. Characteristics of the surface of the compositions' particles

TiO ₂ : SiO ₂	S _{уд} , м ² /г (BET)	V _{пор} , см ³ /г (адс.)	V _{пор} , см ³ /г (дес.)	D _{пор} , нм
1 : 0.1	35.1565	0.1364	0.1376	14.8727
1 : 0.3	35.2215	0.1120	0.1133	13.2437
1 : 0.5	36.3943	0.1021	0.1035	12.0508
1 : 1	38.6597	0.1005	0.1015	12.3365

Из анализа морфологических свойств частиц следует, что композиции с кремнеземом характеризуются достаточно высоким показателем удельной поверхности, изменяющейся от 35 до 38 м²/г при повышении его содержания от 10 до 50 мас.%. Общий объем пор и их диаметр также изменяются в узком интервале. Распределение частиц по размерам (рис. 5): 50 % – фракция размером 1.422–2.385 мкм, 75 % – 1.422–3.975 мкм, максимальный размер частиц – примерно 10 мкм.

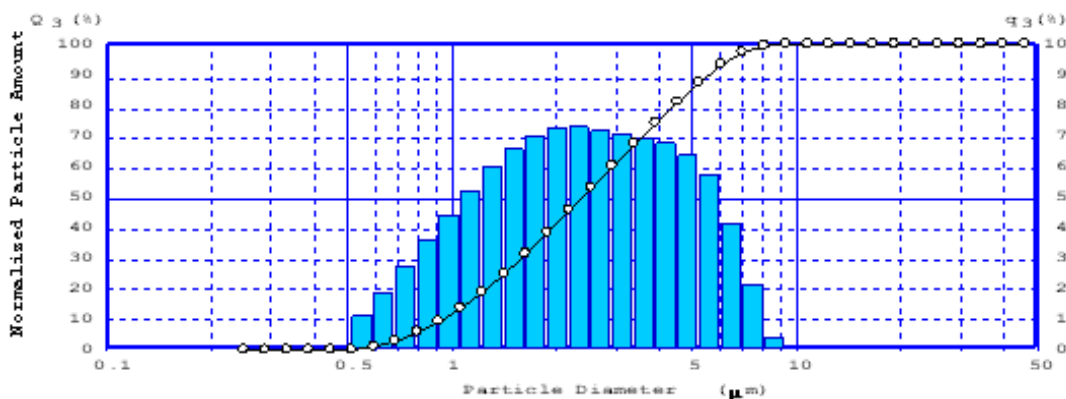


Рис. 5. Распределение частиц после механоактивации смеси гидроксида титана и кремнезема
Fig. 5. The distribution of the particles after mechanical activation of the mixture of titanium hydroxide and silica

Высокая удельная поверхность и значительная пористость частиц обеспечивает их активность по отношению к органическим соединениям (табл. 5).

Таблица 5. Свойства композиций
Table 5. Properties of the compositions

TiO ₂ : SiO ₂	ВРС, %	pH	Маслоемкость МЧ, г/100 г
1 : 0.1	1.28	6.24	45
1 : 0.3	1.78	5.86	42
1 : 0.5	1.71	6.08	44
1 : 1	0.67	6.07	45

В табл. 6 приведен состав полученных композиций. Присутствие примесных компонентов обусловлено их наличием в исходных компонентах. Однако заметного влияния на изменение цветового оттенка композиций не отмечено.

Таблица 6. Химический состав композиций, мас.%
Table 6. Chemical structure of the compositions, mass. %

TiO ₂ : SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
1 (5)	91.69	6.63	0.42	0.48	0.03	0.17	0.48	0.06
2 (6)	81.31	17.29	0.36	0.47	0.03	0.13	0.38	–
3 (7)	72.34	26.3	0.29	0.39	0.05	0.17	0.38	0.05
4 (8)	54.76	44.06	0.15	0.38	0.06	0.16	0.36	0.03

Заключение

Таким образом, показано, что методом ультразвукового измельчения порошков достигается высокая степень гомогенизации смесей с получением тонкодисперсных (75 % – фракция до 3–4 мкм) композиционных материалов с требуемыми для герметиков и покрытий свойствами. Это обеспечит их использование при изготовлении высококачественных изолирующих материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях, в частности для получения терморегулируемых герметиков и клеев, используемых в авиационной промышленности, судостроении и электронике. Для получения таких материалов используются сфен и нефелин, содержащиеся в техногенных отходах обогащения апатито-нефелиновых руд.

Библиографический список

1. Герасимова Л. Г., Скороходова О. Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М. : Изд-во ООО "ЛКМ-пресс", 2011. 237 с.
2. Мудров О. А., Савченко И. М., Шитов В. С. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении. Л. : Наука, 1981. 119 с.
3. Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии : сб. тр. междунар. науч.-практ. конф. / под ред. Гладкова О. В. Н. Новгород, 2013. 227 с.
4. Чупина С. В., Жабров В. А. Химические реакции и межфазные взаимодействия как основа синтеза и деградации органосиликатных композиций // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 12. С. 24–34.
5. Калинин А. М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан- и кальцийсодержащих минералов // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 10. С. 1585–1591.
6. Avvakumov E. G., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite / Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies ("FBMT 2009") : сб. тез. докл. III Internat. Conf. Новосибирск, 2009. С. 228.
7. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 12. С. 1953–1959.
8. Герасимова Л. Г., Кузьмич Ю. В., Щукина Е. С., Маслова М. В. Твердофазный синтез титановых соединений // Перспективные материалы. 2014. № 1. С. 65–70.
9. Герасимова Л. Г., Кузьмич Ю. В., Щукина Е. С., Маслова М. В., Киселев Ю. Г. Получение титаносодержащих композиций гомогенного состава // Химическая технология. 2015. № 5. С. 272–278.

References

1. Gerasimova L. G., Skorohodova O. N. Napolniteli dlya lakokrasochnoy promyshlennosti [Fillers for the paint and varnish industry]. M. : Izd-vo ООО "LKM-press", 2011. 237 p.
2. Mudrov O. A., Savchenko I. M., Shitov V. S. Spravochnik po elastomernym pokrytiyam i germetikam v sudostroenii [Reference on elastomeric coatings and sealants in shipbuilding]. L. : Nauka, 1981. 119 p.
3. Sovremennye dostizheniya v oblasti kleev i germetikov [Recent advances in the field of adhesives and sealants]. Materialy, syire, tehnologii : sb. tr. mezhdunar. nauch.-prakt. konf. / pod red. Gladkova O. V. N. Novgorod, 2013. 227 p.

4. Chuppina S. V., Zhabrev V. A. Himicheskie reaktsii i mezhfaznye vzaimodeystviya kak osnova sinteza i degradatsii organosilikatnykh kompozitsiy [Chemical reactions and interphase interactions as the basis for the synthesis and degradation of organosilicate compositions] // Entsiklopediya inzhenera-himika. 2009. N 12. P. 24–34.

5. Kalinkin A. M. Fiziko-himicheskie protsessy, protekayushchie pri mehanicheskoy aktivatsii titan- i kaltsiysoedershaschih mineralov [Physical and chemical processes occurring during mechanical activation of titanium- and calcium-containing minerals] // Zhurnal prikladnoy himii. 2007. V. 80, N 10. P. 1585–1591.

6. Avvakumov E. G., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite / Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies ("FBMT 2009"): sb. tez. dokl. III Internat. Conf. Novosibirsk, 2009. P. 228.

7. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Rol mehanoaktivatsii pri poluchenii mineralnogo pigmenta-napolnitelya iz titanita [The role of mechanical activation in the preparation of mineral pigment-filler from titanite] // Zhurnal prikladnoy himii. 2010. V. 83, vyp. 12. P. 1953–1959.

8. Gerasimova L. G., Kuzmich Yu. V., Shchukina E. S., Maslova M. V. Tverdogfaznyi sintez titanovykh soedineniy [Solid-phase synthesis of titanium compounds] // Perspektivnye materialy. 2014. N 1. P. 65–70.

9. Gerasimova L. G., Kuzmich Yu. V., Shchukina E. S., Maslova M. V., Kiselev Yu. G. Poluchenie titansoderzhaschih kompozitsiy gomogennoy sostavy [Preparation of titanium-containing compositions of homogeneous structure] // Himicheskaya tehnologiya. 2015. N 5. P. 272–278.

Сведения об авторах

Щукина Екатерина Сергеевна – мкр Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, канд. техн. наук, науч. сотрудник; e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Shchukina E. S. – 26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Cand. of Tech. Sci., Research Fellow; e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Киселев Юрий Геннадьевич – мкр Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, инженер

Kiselev Yu. G. – 26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Engineer

Герасимова Лидия Георгиевна – мкр Академгородок, 50а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, кафедра химии и строительного материаловедения, д-р техн. наук, доцент; e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Gerasimova L. G. – 50a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia, 184209; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Department of Chemistry and Building Materials Science, Dr of Tech. Sci., Associate Professor; e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

E. S. Shchukina, Yu. G. Kiselev, L. G. Gerasimova

**Production of titanium silicate compositions
from technogenic titanium containing waste
of Khibiny ores' enrichment**

The low level of complexity in the processing of raw materials at mining and processing enterprises adversely affect the environment causing considerable damage to it. Meanwhile technological waste is a cheap source of raw materials for liquid products of functional purpose, particularly inorganic filler which are widely used in the manufacture of paints and building materials, paper, plastics, insulating and protective materials. Improved performance and physical and chemical properties of materials are achieved by optimizing the composition and dispersion of the particles. By the example of the research subjects received from the flotation waste nepheline ore-dressing, it has been shown that a high degree of homogenization to obtain fine mixtures (75 % of 3–4 micron fraction) composite filler powders the ultrafine grinding method achieved by using a planetary ball mill for a short period of time (at least 1 hours). The use of other grinding methods, for example by means of ball mill or a vibration such effect is not obtained. At the conditions of ultrafine grinding the ionization and amorphization of the surface layer of powder material particles (mechanical activated processing) are occurred. This increases its activity by reacting with organic and inorganic binding, and provides high performance. The obtained filler has been tested in the composition of temperature-controlled sealants and glues used in the aerospace industry, shipbuilding and electronics. To obtain such materials sphene and nepheline received from industrial tailings of Khibiny apatite-nepheline ore deposits are used.

Key words: mineral concentrates, technological waste, titanium dioxide, anatase, mechanical-activated processing, sealant, glue, surface area, oil number.