

На правах рукописи



КОРНЕЙКОВ Роман Иванович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСОГИДРОКСОФОСФАТОВ
ТИТАНА(IV)**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты
2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
тел. (815-55) 79-549, факс (815-55) 6-16-58

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Иваненко Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Блохин Александр Андреевич

доктор технических наук
Маслобоев Владимир Алексеевич

Ведущая организация: ФГУП концерн «Росэнергоатом»
«Кольская атомная станция» г. Полярные Зори.

Защита диссертации состоится «22» июня 2009 г. в 14³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при
Институте химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: Мурманская
область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И. В. Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан «15» мая 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сорбционные процессы широко используются при решении многих технологических и экологических задач, например, для извлечения цветных металлов из стоков металлургических и гальванических производств, очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и др. Большой интерес представляет поиск сорбционных методов извлечения лантаноидов из технологических растворов сложного состава, получающихся при переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения.

Эффективные сорбенты должны обладать высокими сорбционной ёмкостью, селективностью, быть гидролитически устойчивыми, обладать приемлемой стоимостью, в зависимости от решаемых задач допускать проведение десорбции, либо обеспечивать надежную иммобилизацию сорбируемого компонента.

Известные в настоящее время сорбенты не в полной мере отвечают этой совокупности требований, что делает актуальным проведение исследований по разработке материалов с улучшенными характеристиками для эффективного решения технологических задач.

Среди катионообменных сорбентов большой интерес представляют неорганические сорбенты на основе гидрофосфатов титана(IV). Однако до настоящего времени недостаточно изучены вопросы, связанные с природой ионогенных групп, влиянием состава сорбента и природы катионов на процесс сорбции, а также возможностью повышения эффективности использования сорбента при модифицировании его состава.

Поэтому исследования по разработке неорганических сорбентов на основе гидрофосфатов титана(IV) улучшенного качества является актуальной задачей.

Цель работы. Изучение влияния условий синтеза и состава гидратированных оксогидроксофосфатных соединений титана(IV) на их сорбционные свойства, разработка условий применения синтезированных сорбентов для переработки технологических растворов.

Задачи работы:

1. Изучение влияния условий синтеза на состав материалов на основе гидратированных оксогидроксофосфатных соединений титана(IV);
2. Изучение сорбционных свойств материалов на основе гидратированных оксогидроксофосфатов титана(IV) в зависимости от их состава и природы сорбируемых катионов металлов;
3. Исследование гидролитической устойчивости разработанных сорбентов;
4. Изучение условий применения разработанных сорбентов;
5. Изучение условий иммобилизации катионов сорбируемых металлов в отработанных сорбентах.

Научная новизна.

1. Разработаны физико-химические основы синтеза мелкодисперсных (порошкообразных) и гранулированных сорбентов заданного состава на основе оксогидроксофосфатов титана(IV).
2. Впервые показано, что модифицирование оксогидроксофосфатных соединений титана(IV) железом(III) или цирконием(IV) обеспечивает повышение кислотных свойств сорбента.
3. Экспериментально подтверждено, что сорбционная активность этого класса сорбентов определяется подвижностью протонов гидроксильных групп, координированных с атомом фосфора.
4. Установлено, что снижение в определённых, экспериментально установленных пределах содержания координационной воды в сорбентах на основе гидратированных оксогидроксофосфатных соединений титана(IV) вызывает повышение селективности и снижение сорбционной обменной ёмкости.

Практическая значимость работы.

Определены условия применения разработанных сорбентов.

Разработана технология дезактивации жидких радиоактивных отходов с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов.

Разработаны технологические приемы реабилитации загрязнённых радионуклидами грунтов.

Определены условия иммобилизации радионуклидов в отработанных сорбентах.

Показана возможность очистки сточных вод от цветных металлов и извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из растворов сложного состава.

Достоверность полученных результатов основана на использовании современных методов физико-химического анализа и аналитического контроля, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных при исследовании состава и катионообменных свойств синтезированных сорбентов, а также воспроизводимостью результатов при использовании опытных партий целевых продуктов заданного состава для очистки модельных и технологических растворов.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Зависимость состава сорбционных материалов на основе гидратированных оксогидроксофосфатных соединений титана(IV) от условий их синтеза.
2. Закономерности изменения сорбционных характеристик и гидролитической устойчивости материалов на основе гидратированных оксогидроксофосфатов титана(IV) в зависимости от их состава и природы сорбируемых катионов металлов.

3. Условия эффективного применения синтезированных сорбентов для переработки технологических растворов, а также реабилитации грунтов.
4. Условия иммобилизации содержащих радионуклиды отработанных сорбентов.

Личный вклад автора. Авторский вклад заключается в проведении синтеза сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV), изучении свойств синтезированных соединений в зависимости от их состава, условий получения и природы сорбируемых катионов (статическая обменная емкость, константы катионного замещения, гидролитическая устойчивость), обработке и обобщении экспериментального материала. Автор участвовал в разработке и испытании принципиальных схем дезактивации жидких радиоактивных отходов с высоким солевым фоном нерадиоактивных солей, а также реабилитации загрязненных радионуклидами грунтов. Опубликованные работы были написаны совместно с соавторами и научным руководителем.

Апробация результатов.

Основные положения диссертационной работы прошли апробацию и доложены на конференциях: Школа молодых специалистов и аспирантов «Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов», Апатиты (3-5 декабря 2003г.); Международная научно-техническая конференция «Наука и образование-2004», Мурманск (7-15 апреля 2004г.); Школа молодых ученых и специалистов «Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов; основа повышения экологической безопасности региона», Апатиты (24-26 ноября 2004г.); VII-я научной конференции Кольского филиала ПетрГУ, Апатиты (15-16 апреля 2004г.); «Научно-практические проблемы в области химии и химической технологии», в рамках Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов», Апатиты (8-11 апреля 2008г.); I-я Всероссийская молодежная научная конференция «Молодежь и наука на Севере», Сыктывкар (14-18 апреля 2008г.); исследования по реабилитации загрязненных радионуклидами грунтов отмечены дипломом и бронзовой медалью на международной выставке «Эврика» в Брюсселе (2006); проведены испытания по очистке технологических ЖРО на производственной площадке филиала ЗФ ФГУП «Северное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами».

Публикации.

Материалы диссертации отражены в 15 публикациях, в том числе: 3 статей в рецензируемых журналах, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 160 страницах и состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 227 наименований. Диссертация включает в себя 48 рисунков и 55 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, показаны новизна, научная и практическая значимость.

В первой главе рассмотрены проблемы извлечения микропримесей катионов металлов из технологических растворов: жидких радиоактивных отходов, дезактивация которых осложнена высоким содержанием нерадиоактивных компонентов, близких по химическим свойствам с радионуклидами; промышленных стоков цветной металлургии; растворов переработки апатитового концентрата на минеральные удобрения.

Дана характеристика различных классов сорбционных материалов и способов их получения. Показано, что существующие сорбенты не в полной мере отвечают эффективному решению технологических задач, связанных с селективным извлечением катионов металлов из растворов сложного состава. Обоснована перспективность углубленной разработки неорганических сорбентов на основе гидрофосфатов титана(IV).

Из анализа литературы сделан вывод о возможности управления сорбционными свойствами материалов на стадии их получения. Для понимания процессов синтеза сорбентов на основе фосфатов титана(IV) и их свойств рассмотрено поведение титана(IV) в водных средах.

Во второй главе обоснован выбор в качестве объекта исследования гидратированных оксогидроксофосфатов титана(IV). Указанные соединения с мольным отношением фосфора к титану ≤ 1 аморфны, их неупорядоченная структура и высокая степень гидратации должны определять быструю сорбцию катионов, снижая диффузионные ограничения внутри твердой фазы. Поскольку в состав этих соединений входят как гидрофосфат-, так и гидроксил-ионы, процессы оляции и оксоляции могут быть наиболее эффективно использованы для гранулирования сорбента и его модифицирования катионами металлов, отличающихся по электроотрицательности. При кристаллизации отработанного сорбента следует ожидать образование устойчивых минералоподобных матриц с надежной иммобилизацией сорбированных катионов.

Поставлены задачи изучения влияния условий синтеза на состав образующихся соединений, зависимости сорбционных свойств получаемых материалов от их состава и природы сорбируемых катионов металла в водных растворах, а также разработка условий применения этих материалов для сорбционной переработки технологических растворов.

Приведена характеристика исходных веществ и методика получения объектов исследования, обсуждаются условия проведения эксперимента и методы исследования. В основу изучения свойств синтезированных сорбентов положен гетерогенный процесс замещения ионов водорода гидратированных оксогидрокси фосфатов титана(IV) на катионы металлов. При выполнении работы использованы результаты химического, потенциометрического, радиометрического, термографического (ДТА и ТГА) и рентгенофазового методов анализа.

В третьей главе изучено два подхода к синтезу сорбционных материалов: осаждение фосфатов поливалентных металлов из сернокислых растворов фосфорной кислотой и выделение из раствора гидратированных оксогидроксидов поливалентных металлов с последующим их фосфатированием. Установлено влияние концентрации реагентов и температуры на состав синтезируемых продуктов. Изучено взаимодействие гидратированного оксогидроксида титана(IV) с фосфорной кислотой при заданном мольном соотношении фосфора к титану (табл. 1). Повышение температуры синтеза приводит к увеличению соотношения фосфора к титану в твердой фазе, снижению содержания координационной воды и упрочнению связи фосфатной группы с атомом титана(IV).

Полученные результаты позволяют выбрать оптимальные условия синтеза, обеспечивающие образование оксогидрокси фосфатных соединений титана(IV) состава $TiO_{(1+x)}(OH)_{2(1-x-y)}(HPO_4)_y \cdot nH_2O$ с заданным соотношением фосфора и титана.

Таблица 1 – Мольные отношения фосфора к титану в исходной суспензии ($N_{ф(исх)}$) и отделившейся от неё твердой фазе ($N_{ф}$) при различной температуре термообработки суспензии (Т:Ж=1:70)

| $N_{ф(исх)}$ и $N_{ф}$ при температуре обработки суспензии, °С | | | | | |
|--|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| 20 | | 65 | | 95 | |
| $N_{ф(исх)}$ | $N_{ф}$ | $N_{ф(исх)}$ | $N_{ф}$ | $N_{ф(исх)}$ | $N_{ф}$ |
| 0.39 | 0.25 | 0.43 | 0.31 | 0.30 | 0.29 |
| 0.68 | 0.40 | 0.73 | 0.52 | 0.65 | 0.62 |
| 0.80 | 0.50 | 0.97 | 0.72 | 0.82 | 0.81 |
| 1.04 | 0.54 | 1.26 | 0.86 | 0.98 | 0.90 |

Изучены способы модифицирования оксогидрокси фосфатных матриц титана(IV) путем введения в них железа(III) и циркония(IV), отличающихся от титана(IV) по электроотрицательности.

На основании результатов химического и термографического анализов определен состав синтезированных сорбентов (табл. 2).

Таблица 2 – Состав синтезированных сорбентов

| Содержание, мас.% | | | | | Состав |
|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|---|
| TiO ₂ | P ₂ O ₅ | H ₂ O | Fe ₂ O ₃ | ZrO ₂ | |
| 29.2 | 26.0 | 44.8 | - | - | TiOHPO ₄ ·6.30H ₂ O |
| 44.8 | 24.1 | 31.1 | - | - | TiO _{1.1} (OH) _{0.58} (HPO ₄) _{0.61} ·2.48H ₂ O |
| 49.3 | 19.3 | 31.4 | - | - | TiO _{1.1} (OH) _{0.92} (HPO ₄) _{0.44} ·2.15H ₂ O |
| 59.0 | 16.6 | 24.4 | - | - | TiO _{1.54} (OH) _{0.28} (HPO ₄) _{0.32} ·1.54H ₂ O |
| 51.6 | 25.0 | 23.4 | - | - | TiO _{1.38} (OH) _{0.14} (HPO ₄) _{0.55} ·1.39H ₂ O |
| 42.7 | 33.7 | 23.6 | - | - | TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} ·1.89H ₂ O |
| 37.9 | 33.6 | 24.7 | 3.8 | - | Fe _{0.1} (TiO)(OH) _{0.3} (HPO ₄)·2.25H ₂ O |
| 36.2 | 32.2 | 17.6 | - | 14.0 | Zr _{0.25} (TiO _{1.25})(OH) _{0.5} (HPO ₄)·1.33H ₂ O |
| 38.5 | 34.3 | 21.8 | - | 5.9 | Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O |

Показано, что образцы содержат координационную (обусловленную наличием аква-лигандов) и конституционную (обусловленную наличием гидроксо- и гидрофосфатных групп) воду.

Установлено влияние концентрационных и температурных факторов на агрегацию частиц синтезированных сорбентов. Показана возможность получения как порошкообразного, так и устойчивого в водной среде гранулированного сорбента. В основу методики укрупнения частиц сорбента положены процессы оляции и оксоляции оксогидрокси комплексов переходных металлов. Наиболее интенсивно укрупнение частиц сорбента проходит в кислом растворе. Для эффективного проведения процесса гранулирования необходимо создание таких условий, при которых существуют комплексные формы, проявляющие отличные друг от друга кислотно-основные свойства. Эффективным вариантом агрегации частиц является введение в водную суспензию, содержащую гидроксо комплексы титана(IV), небольшого количества (до 5% от стехиометрии P:Ti=1) электронодонорных ацидолигандов (например, в виде ортофосфорной кислоты), выдерживание такой суспензии и последующее формирование твердой фазы через взаимодействие комплексов титана(IV) с необходимым количеством фосфатсодержащего реагента в кислой среде.

Наиболее эффективно процессы оляции и оксоляции проходят при взаимодействии оксогидрокси комплексов металлов, обладающих существенно различающимися кислотно-основными свойствами. Введение в состав гидратированного оксогидроксидного комплекса титана(IV) железа(III) или циркония(IV), отличающихся по электроотрицательности от титана(IV), способствует протеканию процессов оляции и оксоляции с образованием

гетерополимеров и агрегации частиц. При этом, вероятно, цирконий(IV) и железо(III) выступают в качестве координирующих центров.

Повышение температуры термообработки приводит к частичной дегидратации сорбентов и увеличению прочности частиц.

В четвертой главе изучены гидролитическая устойчивость и сорбционные свойства синтезированных продуктов.

Степень гидролиза (α) для процесса



оценивалась по количеству ортофосфорной кислоты в фильтраатах $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ от гидролизованных суспензий, отнесенному к количеству гидрофосфатных групп в исходном образце сорбента C_{TiOHPO_4} :

$$\alpha = (C_{\text{H}_3\text{PO}_4} / C_{\text{TiOHPO}_4}) \cdot 100\% \quad (2)$$

Значение α в воде не превышает 3% и снижается с уменьшением соотношения содержания фосфора к титану (P:Ti) в гидратированных оксигидроксофосфатах титана(IV) (табл. 3, рис. 1).

Таблица 3 – Степень гидролиза сорбентов в различных средах

| Состав сорбента | Степень гидролиза α , % | | |
|---|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | вода | 1 моль·л ⁻¹ NaCl | 1 моль·л ⁻¹ KCl |
| $\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$ | 2.4 | 0.9 | 0.7 |
| $\text{TiO}_{1.38}(\text{OH})_{0.14}(\text{HPO}_4)_{0.55} \cdot 1.39\text{H}_2\text{O}$ | 2.5 | 1.4 | 1.1 |
| $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.27\text{H}_2\text{O}$ | 2.7 | 1.5 | 1.2 |
| $\text{TiO}(\text{OH})_{0.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ | 2.8 | 1.8 | 1.4 |
| $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$ | 2.8 | 2.0 | 1.5 |
| $\text{Zr}_{0.1}(\text{TiO})(\text{OH})_{0.4}(\text{HPO}_4) \cdot 1.76\text{H}_2\text{O}$ | 1.5 | 0.9 | 0.7 |
| $\text{Zr}_{0.25}(\text{TiO}_{1.25})(\text{OH})_{0.5}(\text{HPO}_4) \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ | 1.3 | 0.7 | 0.6 |

Наблюдаемая тенденция обусловлена тем, что в образцах с меньшим отношением фосфора к титану должна быть более развита система полимерных связей титан-кислород-титан, которые более устойчивы к нуклеофильной атаке при гидролизе. Введение элементов-модификаторов, например, циркония(IV) в состав сорбента повышает гидролитическую устойчивость материала.

В растворах солей электролитов (например, хлоридов щелочных металлов) степень гидролиза всех изученных сорбентов уменьшается (рис. 2).

Величина степени гидролиза α тем меньше, чем больше концентрация электролита. Уменьшение α при замене щелочного катиона в ряду $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ обусловлено уменьшением степени гидратации этих ионов при переходе от

Na^+ к Cs^+ . Повышение температуры предварительной обработки образцов в интервале 20-80°C увеличивает гидролитическую устойчивость сорбента более чем в 2 раза, что может быть связано с потерей координационной воды сорбентом и упрочнением связи между атомом титана и фосфат-ионом за счёт перехода последнего из внешней координационной сферы во внутреннюю.

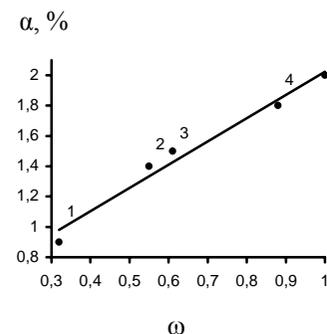


Рисунок 1 – Зависимость степени гидролиза α в 1 моль·л⁻¹ NaCl от молярного отношения HPO_4^{2-} к Ti (ω) в гидратированных оксигидроксофосфатах титана(IV):

- 1 - $\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{TiO}_{1.38}(\text{OH})_{0.14}(\text{HPO}_4)_{0.55} \cdot 1.39\text{H}_2\text{O}$;
3 - $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.27\text{H}_2\text{O}$; 4 - $\text{TiO}(\text{OH})_{0.24}(\text{HPO}_4)_{0.88} \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$;
5 - $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$.

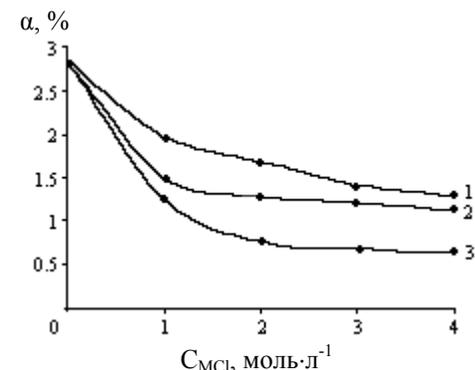


Рисунок 2 – Зависимость степени гидролиза (α ,%) гидратированного гидрофосфата титанила состава $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$ от C_{MCl} . М⁺: 1 – Na⁺, 2 – K⁺, 3 – Cs⁺.

Изучен процесс гетерогенного замещения протонов сорбентов на катионы различных металлов. Доказано, что сорбционная активность синтезированных сорбентов определяется подвижностью ионов водорода гидрофосфатных групп (рис. 3).

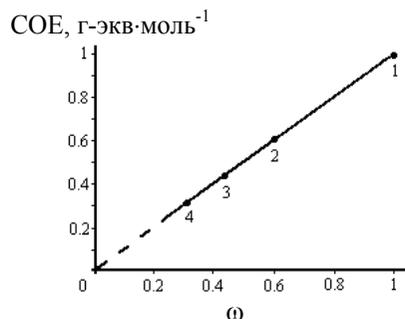


Рисунок 3 – Зависимость статической обменной емкости (COE) по катионам цезия от удельного молярного отношения содержания гидрофосфат-ионов к общему содержанию титана в сорбентах (ω -молярного отношения $\text{HPO}_4^{2-}:\text{Ti}$):
1- $\text{TiOHPO}_4 \cdot 6.30\text{H}_2\text{O}$; 2- $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.48\text{H}_2\text{O}$;
3- $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.92}(\text{HPO}_4)_{0.44} \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}$; 4 - $\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$.

Способность гидратированного оксогидроксофосфата титана(IV) к участию в процессах катионного замещения обусловлена, по всей видимости, образованием хелатной связи между бидентатным HPO_4^{2-} -лигандом и ионом титана(IV). В результате сильной поляризации гидрофосфат-иона в поле центрального атома подвижность протона ацидолиганда значительно увеличивается. При этом неупорядоченная структура и высокая степень гидратации аморфной твердой фазы обеспечивает количественное замещение одних катионов на другие (табл. 4).

Таблица 4 – Значения COE для образцов различного состава при pH=6

| Состав | COE, мг-экв·г ⁻¹ | | | |
|---|-----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | Теоретич. | Na ⁺ | Cs ⁺ | Sr ²⁺ |
| $\text{TiOHPO}_4 \cdot 6.30\text{H}_2\text{O}$ | 3.66 | 3.59 | 3.68 | 3.62 |
| $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.48\text{H}_2\text{O}$ | 3.42 | 3.45 | 3.39 | 3.48 |
| $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.92}(\text{HPO}_4)_{0.44} \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}$ | 2.71 | 2.62 | 2.78 | 2.75 |
| $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$ | 4.61 | 4.62 | 4.64 | 4.57 |
| $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot 2.27\text{H}_2\text{O}$ | 3.49 | 3.51 | 3.44 | 3.53 |
| $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.92}(\text{HPO}_4)_{0.44} \cdot 1.95\text{H}_2\text{O}$ | 2.78 | 2.83 | 2.76 | 2.84 |
| $\text{TiO}_{1.54}(\text{OH})_{0.28}(\text{HPO}_4)_{0.32} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$ | 2.36 | 2.16 | 2.33 | 2.36 |

При дегидратации образцов сорбентов экспериментально найденные значения статической обменной емкости ($\text{COE}_{\text{эксп}}$) вначале совпадают с теоретическими ($\text{COE}_{\text{теор}}$). Дальнейшее уменьшение содержания координационной воды приводит к уменьшению значения $\text{COE}_{\text{эксп}}/\text{COE}_{\text{теор}}$ (рис. 4). Существенная потеря сорбентом координационной воды приводит к нарушению процесса катионного замещения, обусловленному, вероятно, как уменьшением размера пор, так и изоляцией отдельных сорбционных центров. В результате, при диффузии катионов металла вглубь сорбента возникают стерические затруднения.

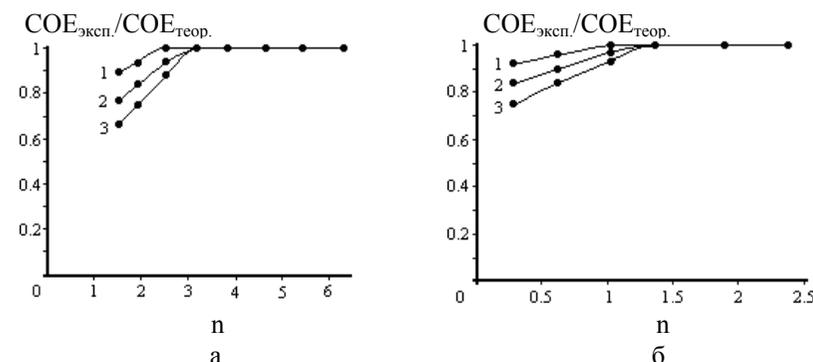


Рисунок 4 – Зависимость $\text{COE}_{\text{эксп}}/\text{COE}_{\text{теор}}$ по катионам Cs⁺(1), Na⁺(2) и Sr²⁺(3) от удельного молярного содержания воды (n) в образцах: $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{TiO}_{1.1}(\text{OH})_{0.58}(\text{HPO}_4)_{0.61} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б).

С увеличением размера частиц сорбционного материала равновесие процесса катионного замещения устанавливается медленнее за счет диффузионных ограничений. При этом статическая обменная емкость уменьшается несущественно (табл. 5).

В интервале температур 20-60°C определены значения термодинамической константы обмена ($K_{\text{обм}}^{(T)}$):

$$K_{\text{обм}}^{(T)} = (a_{\text{H}^+} / N_{\text{H}}) \cdot (N_{\text{M}} / a_{\text{M}^{z+}})^{1/z}, \quad (3)$$

характеризующей гетерогенное замещение протонов сорбента катионами металлов по схеме (4):



где R – гидратированная титано-фосфатная матрица сорбента, a_{H^+} и $a_{\text{M}^{z+}}$ – активность ионов H⁺ и M^{z+} в растворе, N_{H} и N_{M} – мольная доля протонов гидрофосфат-ионов, незамещенных и замещенных катионами металлов, z – заряд ионов металла M^{z+}.

Таблица 5 – Значения COE сорбентов различного состава и крупности (рН=6)

| Состав сорбента | Крупность | COE, мг-экв·г ⁻¹ | | |
|---|-------------|-----------------------------|-----------------|------------------|
| | | Na ⁺ | Cs ⁺ | Sr ²⁺ |
| TiOHPO ₄ ·2.36H ₂ O | <5 мкм | 2.96 | 3.37 | - |
| | 160-630 мкм | 2.24 | 3.02 | - |
| TiO(OH) _{0.4} (HPO ₄) _{0.8} ·2.85H ₂ O | <5 мкм | 3.93 | 4.07 | - |
| | 160-630 мкм | 3.77 | 3.91 | - |
| Zr _{0.25} (TiO _{1.25})(OH) _{0.5} (HPO ₄)·1.33H ₂ O | <5 мкм | 4.11 | 4.10 | 3.94 |
| | 160-630 мкм | 3.92 | 4.07 | 3.73 |
| Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O | <5 мкм | 4.63 | 4.82 | 4.48 |
| | 160-630 мкм | 4.46 | 4.62 | 4.06 |

Установлено, что сродство к сорбентам на основе гидратированных оксогидроксогидрофосфатов титана(IV) катионов элементов I и II групп Периодической системы определяется степенью их гидратации (ионным потенциалом). Значения $K_{обм}^{(T)}$ увеличиваются в рядах: Li⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺ и Mg²⁺<Ca²⁺<Sr²⁺<Ba²⁺ (табл. 6, рис. 5).

При повышении температуры сорбции селективность сорбентов к менее гидратированным катионам увеличивается.

При дегидратации сорбента значение $K_{обм}^{(T)}$ уменьшается для катионов натрия и стронция и увеличивается для катионов цезия (рис. 6).

Для сорбентов с COE_{эксп}/COE_{теор}=1 (табл. 7) уменьшение мольного отношения фосфора к титану (ω) приводит к увеличению значения $K_{обм}^{(T)}$ для катионов натрия и стронция и к уменьшению – для катионов цезия.

Таким образом, на процессы катионного замещения определяющее влияние оказывает число катионообменных групп HPO₄²⁻ и степень гидратации сорбента.

Уменьшение статической обменной емкости сорбентов при их дегидратации (COE_{эксп}/COE_{теор}<1) сопровождается увеличением константы катионного замещения, что свидетельствует об увеличении кислотных свойств сорбента и, вероятно, может быть связано с образованием мостиковых лигандов между атомами титана. В результате, за счет увеличения поляризации ионогенных гидрофосфатных групп увеличивается подвижность протонов (табл. 8).

Изучена сорбция катионов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II). При дегидратации сорбентов константы обмена по отношению к двузарядным катионам 3d-металлов увеличивается (табл. 9).

Установлено (табл. 9, 10), что в хлоридных средах сродство к сорбционной матрице убывает в ряду Cu²⁺>Fe²⁺>Co²⁺>Ni²⁺, а в сульфатных и нитратных в ряду Cu²⁺>Ni²⁺>Fe²⁺>Co²⁺.

Таблица 6 – Значения lgK_{обм}^(T), ΔH° (кДж·моль⁻¹) и ΔS° (Дж·моль⁻¹·град⁻¹) процессов катионного замещения в сорбенте состава TiOHPO₄·3.17H₂O

| Процесс | t, °C | lgK _{обм} ^(T) | ΔH° | ΔS° |
|---|-------|-----------------------------------|-------|--------|
| HR + Li ⁺ ↔ H ⁺ + LiR | 20 | -3.84 | 8.41 | -44.56 |
| | 30 | -3.78 | | |
| | 60 | -3.65 | | |
| HR + Na ⁺ ↔ H ⁺ + NaR | 20 | -3.14 | 16.96 | -2.10 |
| | 30 | -3.04 | | |
| | 60 | -2.77 | | |
| HR + K ⁺ ↔ H ⁺ + KR | 20 | -2.20 | 30.15 | 61.00 |
| | 30 | -2.00 | | |
| | 60 | -1.54 | | |
| HR + Rb ⁺ ↔ H ⁺ + RbR | 20 | -2.02 | 36.40 | 86.05 |
| | 30 | -1.83 | | |
| | 60 | -1.21 | | |
| HR + Cs ⁺ ↔ H ⁺ + CsR | 20 | -1.60 | 41.50 | 111.10 |
| | 30 | -1.33 | | |
| | 60 | -0.70 | | |
| HR + 1/2Mg ²⁺ ↔ H ⁺ + 1/2MgR ₂ | 20 | -3.60 | 7.39 | -43.60 |
| | 30 | -3.56 | | |
| | 60 | -3.44 | | |
| HR + 1/2Ca ²⁺ ↔ H ⁺ + 1/2CaR ₂ | 20 | -3.12 | 21.67 | 14.92 |
| | 30 | -2.99 | | |
| | 60 | -2.65 | | |
| HR + 1/2Sr ²⁺ ↔ H ⁺ + 1/2SrR ₂ | 20 | -2.60 | 26.26 | 40.16 |
| | 30 | -2.47 | | |
| | 60 | -2.00 | | |
| HR + 1/2Ba ²⁺ ↔ H ⁺ + 1/2BaR ₂ | 20 | -2.20 | 29.13 | 57.37 |
| | 30 | -2.01 | | |
| | 60 | -1.57 | | |

Определены значения lgK_{обм}^(T) при сорбции катионов Y³⁺, Nd³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ и Gd³⁺ (рис. 7).

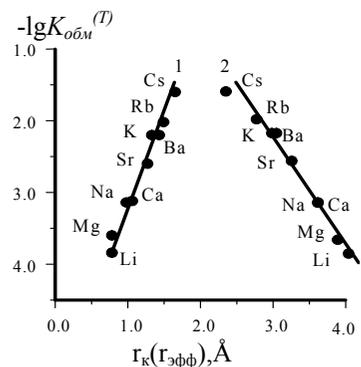


Рисунок 5 – Зависимость $\lg K_{обм.}^{(T)}$ от величины (1) кристаллохимического, r_k , и (2) эффективного, $r_{эфф}$, ионных радиусов металлов при 20°C.

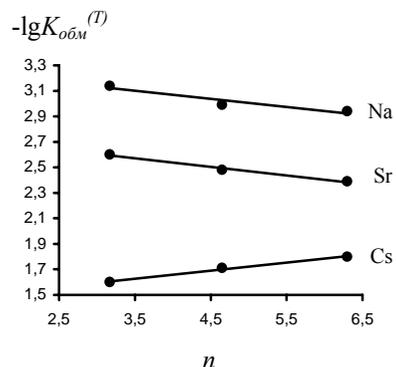


Рисунок 6 – Зависимость $\lg K_{обм.}^{(T)}$ от удельного мольного содержания воды (n) в сорбенте состава $TiOHPO_4 \cdot nH_2O$.

Таблица 7 – Значения $\lg K_{обм.}^{(T)}$ для сорбентов с различным молярным отношением $HPO_4^{2-}:Ti$ (ω)

| Состав | ω | $-\lg K_{обм.}^{(T)}$ | | |
|---|----------|-----------------------|--------|-----------|
| | | Na^+ | Cs^+ | Sr^{2+} |
| $TiOHPO_4 \cdot 6.30H_2O$ | 1.0 | 2.94 | 1.80 | 2.39 |
| $TiO_{1.1}(OH)_{0.58}(HPO_4)_{0.61} \cdot 2.48H_2O$ | 0.61 | 2.69 | 1.96 | 2.42 |
| $TiO_{1.1}(OH)_{0.92}(HPO_4)_{0.44} \cdot 2.15H_2O$ | 0.44 | 2.59 | 1.95 | 2.22 |
| $TiOHPO_4 \cdot 3.17H_2O$ | 1.0 | 3.14 | 1.60 | 2.60 |
| $TiO_{1.1}(OH)_{0.58}(HPO_4)_{0.61} \cdot 2.27H_2O$ | 0.61 | 2.81 | 1.86 | 2.37 |
| $TiO_{1.1}(OH)_{0.92}(HPO_4)_{0.44} \cdot 1.95H_2O$ | 0.44 | 2.70 | 2.04 | 2.26 |

Таблица 8 – Значения $COE_{эксп}/COE_{теор}$ и $\lg K_{обм.}^{(T)}$ при различной степени гидратации (n) сорбента $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$ крупностью <5 мкм

| Степень гидратации, n | $\lg K_{обм.}^{(T)}$ | | | $COE_{эксп}/COE_{теор}$ |
|-------------------------|----------------------|--------|--------|-------------------------|
| | Na^+ | Cs^+ | Sr^+ | |
| 1.76 | -2.36 | -1.34 | -1.72 | ≈ 1 |
| 1.48 | -2.21 | -1.05 | -1.61 | 0.80-0.86 |
| 1.05 | -1.99 | -0.94 | -1.35 | 0.61-0.67 |

Установлено, что увеличение температуры способствует повышению эффективности сорбции. Анализ значений констант катионного замещения позволяет сделать заключение о возможности использования этих сорбентов для извлечения катионов лантаноидов из растворов сложного состава.

Модифицирование титано-фосфатного сорбента цирконием(IV) приводит к повышению значений констант катионного замещения.

Таблица 9 – Значения $COE_{эксп}/COE_{теор}$ и $\lg K_{обм.}^{(T)}$ в хлоридном растворе при различной степени гидратации (n) сорбентов

| Состав сорбента | $\lg K_{обм.}^{(T)}$ | | | | $COE_{эксп}/COE_{теор}$ |
|---|----------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| | Fe^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} | |
| $TiOHPO_4 \cdot 3.17H_2O$ | -2.62 | -2.74 | -2.85 | - | ≈ 1 |
| $TiOHPO_4 \cdot 1.93H_2O$ | -2.16 | -2.31 | -2.42 | - | 0.76-0.84 |
| $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$ | -1.73 | -1.80 | -1.93 | -1.55 | ≈ 1 |
| $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.48H_2O$ | -1.57 | -1.68 | -1.82 | -1.42 | 0.80-0.82 |
| $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.05H_2O$ | -1.39 | -1.44 | -1.64 | -1.27 | 0.59-0.63 |

Таблица 10 – Значения $\lg K_{обм.}^{(T)}$ на сорбенте $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$ в растворах с различной природой анионов ($COE_{эксп}/COE_{теор} \approx 1$)

| Раствор | $-\lg K_{обм.}^{(T)}$ | | | |
|------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Fe^{2+} | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^{2+} |
| Хлоридный | 1.73 | 1.80 | 1.93 | 1.55 |
| Сульфатный | 1.59 | 1.68 | 1.51 | 1.35 |
| Нитратный | - | 1.63 | 1.46 | 1.31 |

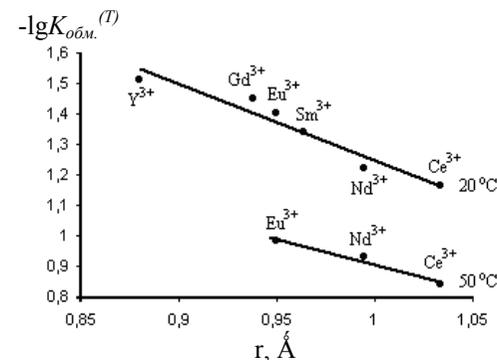


Рисунок 7 – Зависимость константы катионного замещения ($-\lg K_{обм.}^{(T)}$) редкоземельных металлов на сорбенте состава $Zr_{0.1}(TiO)(OH)_{0.4}(HPO_4) \cdot 1.76H_2O$ от ионного радиуса сорбируемых катионов при 20°C и 50°C.

Увеличение кислотных свойств модифицированных сорбентов делает предпочтительным их использование в более кислых средах и при сорбции высокозарядных сильно гидролизующихся катионов металлов.

В пятой главе изучено поведение сорбентов, насыщенных катионами металлов. Показано, что при насыщении катионами металлов сорбционная матрица остается рентгеноаморфной (рис.8а). Десорбцию катионов и регенерацию отработанного сорбента обеспечивает обработка растворами кислот: 0.1-0.5 моль·л⁻¹ (для катионов цветных металлов) и 1.0-3.0 моль·л⁻¹ (для лантаноидов). При этом десорбируемые металлы могут быть сконцентрированы в водной фазе, а сорбент регенерирован для дальнейшего его использования. Термическая обработка при 600-650°С отработанных сорбентов приводит к их кристаллизации (рис. 8б) и обеспечивает прочную иммобилизацию сорбированных катионов металлов в водных растворах при рН 4-8, необходимую для надежного захоронения радионуклидов после дезактивации жидких радиоактивных отходов.

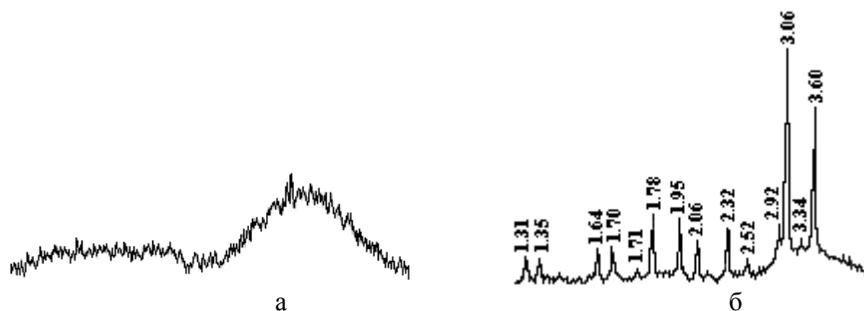


Рисунок 8 – Дифрактограммы сорбента $\text{TiOHPO}_4 \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$, насыщенного катионами Cs^+ :
а - до термообработки, б – после термообработки.

В шестой главе апробирован синтез сорбентов на основе оксогидроксогидрофосфатов титана(IV) из продуктов переработки сфенового концентрата. Синтез включал предварительное введение до 5% от стехиометрии $\text{P}:\text{Ti}=1$ ортофосфорной кислоты или металл-комплексобразователя, имеющего отличную от титана электроотрицательность, выдерживание титансодержащего раствора или суспензии при температуре 50-60°С в течение 1.5-2 часов и последующее добавление необходимого количества фосфатсодержащего реагента. Промывка выделенного осадка водой до $\text{pH}=4$ и высушивание при температуре 25-30°С приводили к формированию устойчивых гранул сорбента.

Разработаны и апробированы на модельных и реальных растворах технологические решения дезактивации ЖРО с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов. Предложена принципиальная технологическая схема очистки (рис. 9).

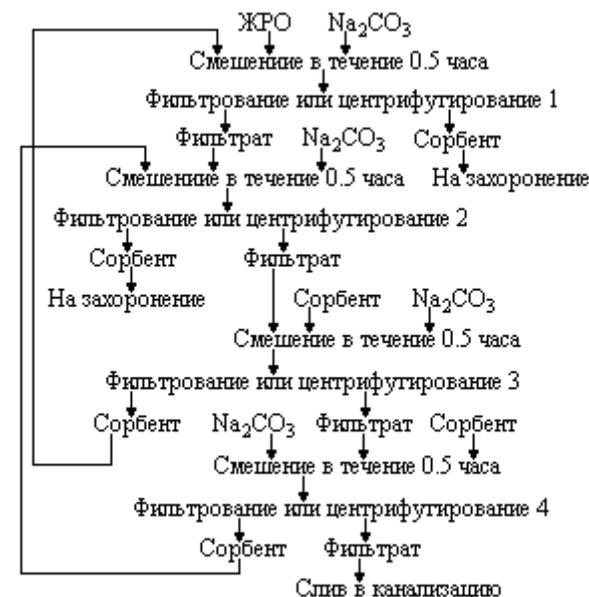


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема очистки ЖРО с высоким содержанием нерадиоактивных солей, соответствующих составу морской воды.

Проведены испытания по дезактивации ЖРО на производственной площадке филиала ЗФ ФГУП «Северное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» (Андреева Губа, Заозерск, Мурманская область) (табл. 11).

Таблица 11 – Результаты испытания дезактивации ЖРО на производственной площадке филиала ЗФ ФГУП «Северное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» (содержание солей 30 г·л⁻¹)

| Стадия | Объект | Активность, Бк·кг ⁻¹ | | |
|--------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | ¹³⁷ Cs | ⁹⁰ Sr + ⁹⁰ Y | Сумм. |
| 0 | Раствор ЖРО | $5.525 \cdot 10^5$ | $6.089 \cdot 10^5$ | $1.161 \cdot 10^6$ |
| 1 | Фильтрат 1 | $4.343 \cdot 10^3$ | 928 | $5.271 \cdot 10^3$ |
| | Сорбент 1 | $9.794 \cdot 10^6$ | $1.917 \cdot 10^7$ | $2.896 \cdot 10^7$ |
| 2 | Фильтрат 2 | 70.82 | < 0.7 | 70.82 |
| | Сорбент 2 | $1.352 \cdot 10^5$ | $5.070 \cdot 10^5$ | $6.442 \cdot 10^5$ |
| 3 | Фильтрат 3 | < 4 | < 0.7 | < 4 |

Предложена принципиальная технологическая схема реабилитации загрязненных радионуклидами грунтов (рис. 10). Схема составлена с учетом результатов изучения сорбции и десорбции радионуклидов основными породообразующими минералами и почвами Кольского полуострова, включает дезактивацию грунтов высокосолевым дезактивирующим раствором и сорбционное извлечение из последнего радионуклидов.

Предложенное решение обеспечивает высокую степень концентрирования радионуклидов в подлежащем захоронению сорбенте, использование дезактивирующего раствора в режиме замкнутого цикла, отсутствие вторичного загрязнения грунта.

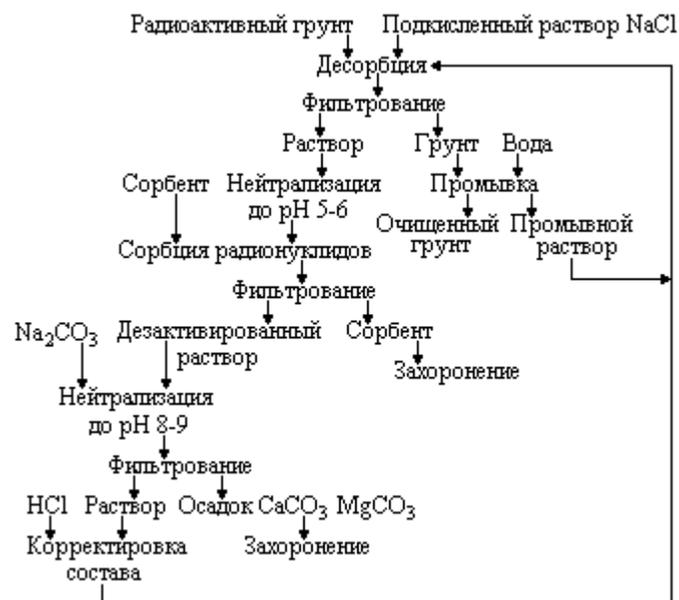


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема дезактивации грунтов.

На модельных растворах показана возможность очистки промышленных стоков от катионов меди(II) и никеля(II) (табл. 12). При pH 5 модифицированный цирконием сорбент проявляет коллективную сорбцию меди(II) и никеля(II), а фосфатно-титановый селективен к катионам меди(II). При понижении pH до 4 оба сорбента проявляют коллективную сорбцию.

Апробирована сорбция редкоземельных элементов из раствора, моделирующего раствор азотнокислотного разложения хибинского апатитового концентрата (содержание (моль·л⁻¹): нитрат-ионов - 2.6, фосфат –

ионов - 4.9, кальция - 1.2) (табл. 13). Перед проведением сорбции понижали кислотность до pH 1.5 введением аммиака.

Модифицированный цирконием сорбент перспективен для коллективного извлечения лантаноидов, а титанофосфатный - для избирательного извлечения иттрия и тяжёлых лантаноидов.

Таблица 12 – Извлечение сорбентами различного состава катионов меди(II) и никеля(II) при их совместном присутствии (pH=5.1-5.2, Ж:Т=100)

| Раствор | Сорбент | Содержание в растворе, г·л ⁻¹ | |
|---------------------------|---|--|------------------|
| | | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ |
| Исходный | | 0.1251 | 0.1175 |
| Маточный | Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O | 0.0005 | 0.0198 |
| Извлечение из раствора, % | | 99.60 | 83.15 |
| Маточный | TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} ·1.89H ₂ O | 0.0008 | 0.1028 |
| Извлечение из раствора, % | | 99.36 | 12.51 |

Таблица 13 – Извлечение сорбентами различного состава катионов редкоземельных металлов и стронция при их совместном присутствии

| Раствор | Сорбент | Содержание в растворе, г·л ⁻¹ | | | | |
|---------------------------|---|--|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
| | | CeO ₂ | La ₂ O ₃ | Y ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | SrO |
| Исходный | | 5.56 | 2.64 | 0.13 | 0.0063 | 1.8 |
| Маточный | Zr _{0.1} (TiO)(OH) _{0.4} (HPO ₄)·1.76H ₂ O | 1.15 | 1.14 | 0.01 | 0.0001 | 0.90 |
| Извлечение из раствора, % | | 79.3 | 56.8 | 92.3 | 98.4 | 50 |
| Маточный | TiO(OH) _{0.24} (HPO ₄) _{0.88} ·1.89H ₂ O | 5.45 | 2.64 | 0.08 | 0.003 | 0.92 |
| Извлечение из раствора, % | | 2.0 | - | 38.5 | 52.4 | 48.9 |

Выводы

1. Обоснованы условия синтеза сорбентов на основе гидратированных оксигидроксофосфатов титана(IV), обеспечивающие получение материалов с заданным отношением гидроксильных и гидрофосфатных групп, а также определенным содержанием координационной воды. Показано, что повышение температуры синтеза способствует внедрению фосфат-ионов в оксигидроксидный комплекс титана(IV), приводит к снижению содержания координационной воды и упрочнению связи фосфатной группы с атомом титана(IV). Разработаны методики синтеза гранулированных сорбентов заданного состава на основе оксигидроксофосфатов титана(IV) без добавок вяжущих или инертных носителей.

2. Изучены сорбционные свойства синтезированных материалов в зависимости от их состава и природы катионов сорбируемых металлов. Экспериментально подтверждено, что сорбционная активность синтезированных сорбентов определяется подвижностью ионов водорода

гидрофосфатных групп. Исследованы процессы гетерогенного замещения ионов водорода синтезированных сорбентов на катионы металлов. Определены константы гетерогенного катионного замещения. Показано, что сродство к сорбционной матрице катионов металлов I и II групп Периодической системы, а также редкоземельных элементов определяется степенью их гидратации и увеличивается в рядах: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$, $Y^{3+} < Gd^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+} < Nd^{3+} < Ce^{3+}$. Для 3d-элементов в хлоридных средах сродство к сорбционной матрице убывает в ряду $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$, а в сульфатных и нитратных – в ряду $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+}$. Повышение температуры процесса гетерогенного катионного замещения приводит к одновременному увеличению значений термодинамической константы для всех катионов металлов и повышению селективности извлечения менее гидратированных катионов.

3. Установлено, что снижение в определенных, установленных экспериментально пределах содержания координационной воды в сорбентах приводит к снижению величины статической обменной емкости и увеличению константы катионного замещения. Увеличение степени гидратации синтезированных ионообменников и уменьшение в них мольного соотношения фосфора к титану снижает селективность сорбции катионов металлов.

4. Впервые показано, что модифицирование сорбентов на основе гидратированного гидрофосфата оксититана железом(III) или цирконием(IV) приводит к повышению кислотных свойств по сравнению с оксогидрооксигидрофосфатами титана(IV), что обусловлено образованием мостиковых оксо-лигандов между атомами переходных металлов и увеличением поляризации ионогенных гидрофосфатных групп. Более кислотный характер фосфатного титано-циркониевого сорбента по сравнению с фосфатным титановым сорбентом делает предпочтительным его использование в более кислых средах.

5. Гидролитическая устойчивость синтезированных сорбентов увеличивается с уменьшением соотношения фосфора к титану (P:Ti) и содержания координационной воды. Введение в состав сорбента в качестве модификатора циркония(IV) повышает гидролитическую устойчивость материала. Степень гидролиза гидратированных оксогидрооксифосфатов титана(IV) тем меньше, чем больше концентрация солей электролитов в растворе.

6. Научно обоснованы условия эффективного применения разработанных сорбентов для сорбционной переработки технологических растворов. Предложены и апробированы на модельных и технологических растворах технологические решения дезактивации жидких радиоактивных отходов с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов, реабилитации

загрязненных радионуклидами грунтов. Показана возможность очистки сточных вод от цветных металлов и извлечения РЗЭ из растворов сложного состава. Десорбцию катионов и регенерацию отработанного сорбента обеспечивает обработка растворами кислот: 0.1-0.5 моль·л⁻¹ (для катионов цветных металлов) и 1.0-3.0 моль·л⁻¹ (для лантаноидов).

7. Установлены режимы термической обработки отработанных сорбентов (600-650°C), обеспечивающие получение нерастворимых в водных растворах при pH 4-8 двойных фосфатов, пригодных для надежной иммобилизации сорбированных катионов, в частности, для надежного захоронения радионуклидов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Авсарагов Х.Б., Корнейков Р.И. Радиоактивное загрязнение грунтов Кольского полуострова и их дезактивация // Химия в интересах устойчив. развития. – 2006. - Т.14. - С.263-270.
2. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинин В.Т. Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // Журн. неорганической химии. - 2008. - Т.53, №4. - С.557-563.
3. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Калинин В.Т. Зависимость ионообменных свойств сорбента на основе гидрофосфата оксититана от состава // Журн. приклад. химии. – 2008. - Т.81, №5. - С.726-729.
4. Пат. 2331128 РФ, МПК G21F 9/28 (2006.01). Способ очистки грунтов от радионуклидов / Локшин Э.П., Иваненко В.И., Корнейков Р.И. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – №2006142925/06; заявл. 04.12.06; опубл. 10.08.08, Бюл. №22.
5. Корнейков Р.И., Владимирова В.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Влияние состава фосфатно-титановых сорбентов на их катионообменные свойства // Экология: Тез. молод. межд. конф., 2003. - Архангельск, 2003. - С. 108-109.
6. Корнейков Р.И. Очистка от радионуклидов жидких радиоактивных отходов и их утилизация // Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов: Материалы школы молодых специалистов и аспирантов, 2004. - Апатиты, 2004. - С.105-110.
7. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Физико-химические свойства сорбентов на основе титанилгидрофосфата // Тез. докл. VII студенч. научн. конф. Ч. I, 2004. – Апатиты, 2004. - С.63.
8. Корнейков Р.И., Владимирова В.В., Удалова И.А., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Устойчивость гидрофосфата титанила в водных средах // Наука и

образование: Материалы межд. науч.-тех. конф., 2004. – Мурманск, 2004. - С.100-103.

9. Корнейков Р.И. Синтез и свойства сорбентов на основе гидрофосфата титанила // Девятая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов: Аннотация работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса, 2004. - СПб., 2004. - С.27.

10. Корнейков Р.И., Владимирова В.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Синтез и свойства сорбентов на основе гидрофосфата титанила // Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов; основа повышения экологической безопасности региона: Материалы II школы молодых ученых и специалистов, 2005. – Апатиты, 2005. - С.76-81.

11. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Авсарагов Х.Б. Корнейков Р.И. Калинин В.Т. Получение и применение модифицированных титаносодержащих сорбентов // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: Материалы межд. конф., 2006. - Апатиты, 2006. - С. 39-43.

12. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Локшин Э.П. Реабилитация загрязненных радионуклидами грунтов с использованием титаносодержащих сорбентов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: 3 международная научная школа молодых ученых и специалистов, 2006. - М., 2006. - С. 271-273.

13. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П. Разработка и исследования титанофосфатных сорбентов, модифицированных цирконием // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Всероссийская научная конф. с международным участием, Ч.2, 2008. - Апатиты, 2008. - С. 35-38.

14. Иваненко В.И., Локшин Э.П., Корнейков Р.И. Сорбция катионов металлов гидрофосфатами титана (IV) // Научно-практические проблемы в области химии и химической технологии: Материалы научной конференции в рамках Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК, 2008. – Апатиты, 2008. - С.49-53.

15. Корнейков Р.И. Влияние состава на катионообменные свойства титанофосфатного сорбента // Молодежь и наука на Севере: Материалы докладов I Всероссийской молодежной научной конференции, Т.1, 2008.- Сыктывкар, 2008. - С.85-86.