

На правах рукописи

Маслова Марина Валентиновна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ
СОРБЕНТОВ ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.17.01 - «Технология неорганических веществ»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Апатиты
2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Научный консультант: Герасимова Лидия Георгиевна,
доктор технических наук,
ИХТРЭМС КНЦ РАН, зав. сектором

Официальные оппоненты: Блохин Александр Андреевич,
доктор технических наук,
СПбГТИ(ТУ), зав. кафедрой

Степанов Евгений Геннадьевич,
доктор технических наук,
РГАТУ, зав. кафедрой

Макаров Дмитрий Викторович,
доктор технических наук,
ИППЭС КНЦ РАН, зав. лабораторией

Ведущая организация: ГОУ ВПО "Национальный исследовательский
Томский политехнический университет"

Защита состоится «16» октября 2015 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте (chemy.ksc.ru) Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН.

Автореферат разослан «13» августа __2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.105.01



П.Б. Громов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Мурманская область – один из регионов России, где интенсивно функционируют несколько горнопромышленных предприятий, производя минеральную и синтетическую продукцию и при этом сбрасывая в отвалы огромное количество отходов. Так, одно из крупнейших предприятий области АО "Апатит" ежегодно пополняет свои хвостохранилища десятками млн т отходов, в составе которых присутствует титансодержащий минерал сфен. Низкое содержание в сфеновом концентрате титана (~35% в пересчете на TiO_2), по сравнению с традиционными видами сырья, не позволяет рассматривать вопрос об организации на его основе производства пигментного диоксида титана, широко используемого во многих отраслях промышленности, из-за значительных материальных и энергетических затрат и соответственно его низкой рентабельности. При этом с учетом новой экономической ситуации в стране, связанной с потребностями внутреннего рынка в импортозамещенной продукции, актуальным становится вопрос о получении новых титансодержащих материалов, производство которых в России отсутствует.

К таким материалам относятся титан содержащие сорбенты (фосфаты и гидратированные оксиды титана), которые представлены широким классом соединений различного состава и строения. Исследования в области синтеза и изучения свойств таких сорбентов проводятся достаточно интенсивно. Это связано с тем, что они имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными материалами – органическими смолами, поскольку обладают высокой обменной емкостью, устойчивостью к радиационному воздействию, хорошо совмещаются с матрицами для захоронения.

Гидратированный оксид титана (ГДТ) известен как эффективный сорбент для извлечения радионуклидов и тяжелых металлов. Он отличается высокой устойчивостью в щелочных растворах и удовлетворительной скоростью обмена, что важно при работе в колоночном режиме.

Несмотря на разнообразие способов получения ГДТ, все они имеют существенные недостатки. При термогидролизе конечные продукты обладают низкой сорбционной емкостью. Серьезным недостатком щелочной нейтрализации является невозможность регулирования фазообразования. Неуправляемый синтез, проходящий без контроля скорости коагуляции твердой фазы, приводит к неравномерности её фазового и дисперсного состава и соответственно отрицательно сказывается на технических характеристиках конечных продуктов. Золь-гель синтез ГДТ, позволяющий получать целевой продукт в сферогранулированной форме, не нашел применения на практике из-за использования дорогих металлоорганических соединений и сложного

аппаратурного оформления. Все это делает необходимым поиск и разработку новых эффективных методов синтеза гидратированных оксидов титана с высокими ионообменными свойствами.

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что наиболее перспективными сорбентами для удаления ионов тяжелых металлов являются материалы, содержащие комплексообразующие функциональные группы, способные не только ионизировать, но и проявлять электродонорные свойства. Среди неорганических ионитов, обладающих комплексообразующим действием, наиболее известны фосфаты металлов (IV), в частности фосфаты титана. Кроме того, они обладают высокой сорбционной способностью по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , U, Th. Сложность состояния титана(IV) в растворах и склонность его к полимеризации обуславливает разнообразие структуры и свойств фосфатов титана. При всем многообразии исследовательских разработок менее изученными остаются сорбенты аморфного строения, а также трехкомпонентные титансодержащие композиции.

Важность организации производства таких сорбционных материалов очевидна, в частности, для Мурманского региона с неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и с низкой степенью очистки сточных вод горно-перерабатывающих предприятий области. Если учесть, что стоимость произведенной продукции при переработке техногенных отходов может быть значительно ниже стоимости известных неорганических сорбентов за счет отсутствия затрат на добычу сырья, а также за счет сокращения транспортных расходов при организации их переработки на месте образования, то создание нового производства на базе глубоких физико-химических исследований весьма своевременно.

Таким образом, детальное изучение синтеза титансодержащих функциональных материалов с воспроизводимыми характеристиками и высокими сорбционными свойствами является актуальной научной и практической задачей.

Цель работы– научное обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбционных материалов из сфенового концентрата (техногенного отхода обогащения апатит-нефелиновых руд).

Задачи работы. Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Усовершенствование сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением титансодержащего прекурсора для синтеза сорбционных материалов.

2. Изучение фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с целью обоснования концентрационных параметров, обеспечивающих получение титанофосфатных материалов с высокими сорбционными свойствами.

3. Исследование и разработка режимов технологии сорбционных титанофосфатных материалов из сульфатных растворов, полученных при разложении сфенового концентрата.

4. Изучение условий золь-гель синтеза ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана.

5. Исследование технологии получения композиционных титанофосфатных материалов, обладающих сорбционными свойствами, при взаимодействии сфенового концентрата с ортофосфорной кислотой.

6. Изучение ионообменных свойств синтезированных титаносодержащих материалов и их применения для очистки ЖРО и жидких стоков, содержащих катионы цветных и тяжелых металлов.

7. Проведение опытно-промышленной проверки технологии с получением опытной партии кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента и его испытание на промышленных объектах.

Научная новизна. На основе единого подхода к изучению закономерностей образования твердых фаз и их характеристик обоснованы и разработаны общие принципы и методологические подходы к направленному синтезу эффективных титаносодержащих сорбционных материалов.

Показано, что раствор сульфата титана(IV) с высокой концентрацией мономерных негидролизированных комплексов, полученный при высокотемпературном разложении сфенового концентрата серной кислотой концентрации 500-600 г/л, является эффективным прекурсором при синтезе титанофосфатных сорбционных материалов.

На основе изучения фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ разработаны физико-химические основы синтеза аморфных титаносодержащих сорбционных материалов. Построены диаграммы, устанавливающие закономерности влияния концентрационных параметров синтеза на состав и свойства целевых продуктов.

Впервые показано, что совместное осаждение титана и кремния в сульфатной системе под воздействием ортофосфорной кислоты ведет к формированию твердой фазы, в которой кремнегель равномерно распределен в рентгеноаморфной титанофосфатной матрице, что приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор у частиц формирующегося трехкомпонентного осадка состава $\text{Ti(OH)}_{1,2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,2}(\text{HPO}_4)_{1,3} \cdot 0,2\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Присутствие аморфного кремнезема в осадке обеспечивает формирование устойчивых гранул композиционного сорбента.

Предложен механизм формирования титанофосфатных фаз в сульфатных растворах титана(IV) в присутствии ортофосфорной кислоты. Впервые установлено, что мономерные комплексы титана(IV) в процессе взаимодействия с фосфат-ионами образуют твердую фазу, отвечающую формуле $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полимерные формы титана(IV), представляющие собой оксо(гидроксо)комплексы, осаждаются в виде $\text{Ti}(\text{OH})_{4-2x}(\text{HPO}_4)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрация свободной серной кислоты в системе определяет соотношение указанных твердых фаз в осадке, что оказывает существенное влияние на ионообменную способность сорбента.

Предложен вариант золь-гель синтеза сферогранулированного ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана из титановых солей – сульфата оксотитана $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ) и аммоний сульфата оксотитана (СТА). Научно обоснованы технологические приемы, условия проведения которых препятствуют глубокой сшивке частиц золей, что обеспечивает высокое содержание в них оловых групп и способствует образованию целевых продуктов с равномерным распределением пор и заданным количеством активных кислотных центров. Установлено влияние NH_4^+ -иона, присутствующего в СТА, на поверхностные и сорбционные свойства ГДТ. Определены условия использования в обороте щелочных растворов, образующихся после гелирования титансодержащего золя.

Впервые предложен и научно обоснован фосфорнокислотный способ разложения сфенового концентрата с получением кремнийсодержащей титанофосфатной композиции. Показано, что в выбранных условиях механизм процесса заключается в выщелачивании ионов кальция в жидкую фазу с нарушением структурного порядка зерна минерала и повышением активности титана(IV), что инициирует процесс его взаимодействия с фосфатными лигандами с образованием метастабильной фазы состава $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая постепенно преобразуется в стабильную фазу фосфата титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кремний при этом формируется в виде кремнезема. Физико-химическими методами обоснованы оптимальные параметры процесса разложения сфена, позволяющие получать композиционный сорбент, обладающий ионообменными свойствами.

Практическая значимость. Разработаны физико-химические основы технологии получения сорбционных материалов из сернокислых титансодержащих растворов. Построенные диаграммы "состав – свойство" позволяют наглядно оценить зависимость между составом исходных растворов и сорбционными свойствами получаемых материалов, что важно для проведения технологического процесса в оптимальном режиме.

Разработана и опробована в опытно-промышленных условиях технология гранулированного кремнийсодержащего титанофосфатного

сорбента из сфенового концентрата, выделенного из техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд. Получена и сертифицирована опытная партия сорбента. Результаты испытаний могут быть использованы для разработки исходных данных нового производства.

Проведены испытания опытной партии сорбента по очистке ЖРО от радионуклидов на промышленных объектах предприятий ФГУП "Атомфлот", Ленинградской АЭС, а также технологических стоков, содержащих тяжелые и цветные металлы, на объектах горнопромышленной компании Boliden AB (Швеция). Результаты испытаний показали высокую эффективность использования разработанных сорбентов.

Разработана технология сферогранулированного ГДТ с высокими и воспроизводимыми ионообменными свойствами из титановых солей – полупродуктов сернокислотной переработки сфенового концентрата. Отличительная особенность синтеза заключается в получении устойчивых солей титана(IV) без использования дорогих металлоорганических соединений. Испытания образцов ГДТ показали, что сорбент может успешно применяться для очистки воды от катионов жесткости и поливалентных металлов, для очистки стоков кожевенных производств от соединений хрома и для коллективного извлечения редкоземельных элементов из промышленных растворов выщелачивания фосфогипса.

Разработана технология одностадийного фосфорнокислотного разложения сфена с получением кремнийсодержащего титанофосфатного продукта, обладающего ионообменными свойствами.

Практическая значимость работы подтверждена патентами РФ и актами испытаний.

Достоверность полученных результатов основана на использовании современных методов физико-химического анализа (ИКС, РФА, ЯМР, ДТА, ТГА, СЭМ и др.) и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных при наработке опытных партий целевых продуктов, а также практической проверкой синтезированных материалов.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, в обосновании теоретических, методологических и экспериментальных разработок, обеспечивающих получение функциональных материалов заданного состава и свойств, анализе результатов исследований и обобщении материала. Автором разработаны технологические регламенты, проведены испытания наработанных образцов в опытных и опытно-промышленных масштабах. Экспериментальный материал диссертационной работы получен лично автором или при личном участии. Основная часть научных публикаций, выполненных в соавторстве, написана автором.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Физико-химические основы синтеза титаносодержащих сорбционных материалов на основе фосфата титана из сернокислых растворов титана(IV). Закономерности влияния параметров синтеза на состав и свойства формирующихся фаз. Результаты изучения механизма фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-(SiO}_2\text{)-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Результаты исследований по оптимизации основных стадий технологии синтеза фосфатов титана и композиций на их основе с получением целевых продуктов с высокими ионообменными свойствами.

2. Результаты исследований по синтезу сферогранулированного гидратированного диоксида титана из титановых солей – сульфата оксотитана и аммоний сульфата оксотитана. Теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных параметров синтеза, обеспечивающих высокие сорбционные свойства ГДТ.

3. Результаты исследований по получению титанофосфатных сорбционных материалов при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата. Результаты изучения механизма разложения сфена ортофосфорной кислотой и фазообразования титанофосфатных композиций в условиях гетерогенного процесса.

4. Физико-химическое обоснование сорбционных свойств целевых продуктов и результаты их применения на реальных объектах по очистке технологических стоков от радионуклидов и катионов тяжелых, цветных металлов.

5. Технологическая схема переработки сфенового концентрата с получением композиционного фосфата титана. Результаты опытно-промышленной проверки технологии и испытаний сорбента.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на научных сессиях ИХТРЭМС КНЦ РАН, научных российских и международных конференциях и симпозиумах: "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности" (Санкт-Петербург, 2000); "Новые достижения в химии и технологии материалов" (Санкт-Петербург, 2002); Конгресс обогатителей стран СНГ (Москва, 2003, 2009, 2011); Global Symposium on recycling, waste, treatment and clean technology Utilization of mineral mining wastes (Испания, 2003); "Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр" (Москва, 2003); "Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов" (Петрозаводск, 2005); "Радиохимия" (Дубна, 2006; Москва, 2009; Димитровград, 2012); "Каталитические технологии защиты окружающей среды и транспорта" (Санкт-Петербург, 2007); Международный симпозиум по сорбции и

экстракции (Владивосток, 2008-2010); "Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов" (Петрозаводск, 2008); "Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции" (Греция, 2009); "Проблемы рационального использования техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов" (Архангельск, 2010); "Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы" (Петрозаводск, 2010); "Научные химические технологии" (Суздаль, 2010); "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" (Санкт-Петербург, 2010; Суздаль, 2014); "Minerals as advanced materials" (Кировск, 2010, 2011); "Научные химические технологии" (Иваново-Суздаль, 2010); "Иониты" (Воронеж, 2011); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); "Ecology and safety" (Болгария, 2011-2013); "Materials, methods, technologies" (Болгария, 2011-2013); Всероссийская конференция по химической технологии "ХТ-12" (Москва, 2012); Вторая конференция стран СНГ "Золь-гель – 2012" (Севастополь, 2012); Плаксинские чтения "Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья" (Петрозаводск, 2012); "Нанотехнологии функциональных материалов" (НФМ'14) (Санкт-Петербург, 2014); "Applied Mineralogy & Advanced Materials" (Италия, 2015); "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности" (Клязьма, 2015); "Комплексные технологии обращения с ЖРО заверщенного технологического цикла" (Полярные Зори, 2015).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 3 монографиях, 48 научных статьях, 10 патентах РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 404 страницы машинописного текста, включая 157 рисунков, 107 таблиц и списка литературы из 386 наименований.

Работа выполнена в соответствии с Планом научных исследований Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (тема 6-99-2102–6-2012-2114), грантом РФФИ № 07-03-97622 "Научное обоснование синтеза композиционных материалов, содержащих соединения титана и редких металлов с использованием концентратов и полиминеральных техногенных отходов", в рамках развития особо важных направлений по Программе ОХНМ РАН-6 "Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья", Программе ОХНМ РАН-5 "Создание новых видов продукции из минерального и органического

сырья", Программе фундаментальных исследований Президиума РАН-23" Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевой базы, освоения новых источников природного и техногенного сырья". Научные исследования по теме диссертации поддержаны проектом № 3342 (2007-2008 гг.) Международного научно-технического центра (Москва) и Сандийской национальной лаборатории (Альбукерк, штат Нью-Мехико США) – "Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд", грантом Swedish Research Council (FORMAS) "Titanium-based ion-exchanger for water treatment» (2013-2017 гг.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В *главе 1* представлен краткий научно-технический анализ современного состояния и перспектив комплексного использования апатит-нефелиновых руд (АНР). Показано, что разработанные схемы переработки АНР позволяют получать концентраты основных минералов. Однако потребность в нефелиновом, титаномагнетитовом, сфеновом и эгириновом концентратах на сегодняшний день несопоставима с возможными масштабами их производства, привязанными к объемам выпуска апатитового концентрата. Для повышения экономической эффективности переработки апатит-нефелиновых руд требуется более полная утилизация сырья с вовлечением в переработку наиболее ценных минеральных составляющих руды. При рассмотрении различных схем извлечения сфена в концентрат показана перспективность обогатительно-гидрометаллургического способа, позволяющего выделять концентрат с низким содержанием примесей, что значительно облегчает его дальнейшую переработку на титансодержащие продукты. Показано, что сфеновый концентрат может являться сырьем для получения ряда перспективных материалов, в т.ч. и сорбентов.

В *главе 2* рассмотрены известные методы сернокислотной переработки сфенового концентрата и приведены результаты физико-химических исследований варианта разложения концентрата разбавленной серной кислотой. Анализ основных схем сернокислотной переработки сфена позволил усовершенствовать вариант разложения минерала без промежуточной стадии выделения твердой фазы $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ). Такая технология сфена может быть экономически и экологически привлекательна, поскольку ведет к

сокращению технологических операций, облегчает выбор и эксплуатацию технологического оборудования, снижает расход реагентов и соответственно количество вредных для окружающей среды отходов. С целью повышения извлечения TiO_2 в жидкую фазу рассмотрено влияние условий измельчения сфена на физико-химические свойства материала. Показано, что диспергирование материала сопровождается нарушением структурного порядка зерна (рисунок 1), что ведет к увеличению удельной поверхности и повышению химической активности поверхностного слоя. О глубоком изменении морфологии поверхностного слоя свидетельствует СЭМ-изображение частиц измельченного минерала (рисунок 2). Наибольшее преобразование поверхности характерно для частиц сфена, измельченного методом истирания.

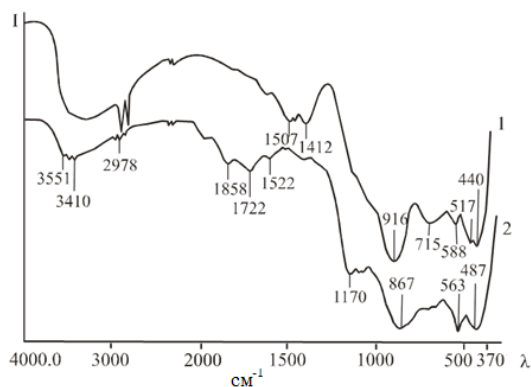


Рисунок 1 – ИК-спектры сфена различной степени измельчения: 1 – <63мкм; 2 – <28мкм

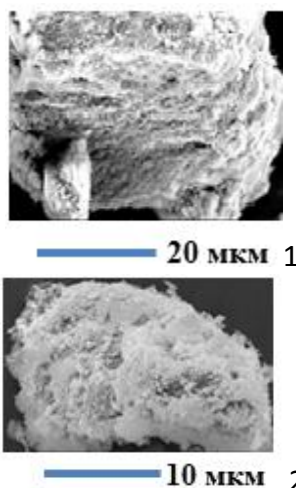


Рисунок 2 – СЭМ-изображение частиц сфена, измельченного в мельнице:
1 – шаровой; 2 – вибрационной

Изучена сульфатизация сфенового концентрата разбавленной серной кислотой, концентрации 450-600 г/л H_2SO_4 . Для эффективного проведения гетерогенного процесса разложения осуществляли порционную загрузку концентрата в нагретый до 60°C раствор серной кислоты. Вначале 2/3 от его заданного расхода, а через 3-3.5 ч кипения ($t=110-112^\circ\text{C}$) реакционной массы остальное количество. Общий расход кислоты соответствует отношению $T:V_{\text{ж}}=1:3$. Избыток серной кислоты в системе инициирует процесс

разложения концентрата с переходом титана(IV) в жидкую фазу. В выбранных оптимальных условиях за 10 ч сульфатизации степень разложения минерала составляет 96% (рисунок 3).

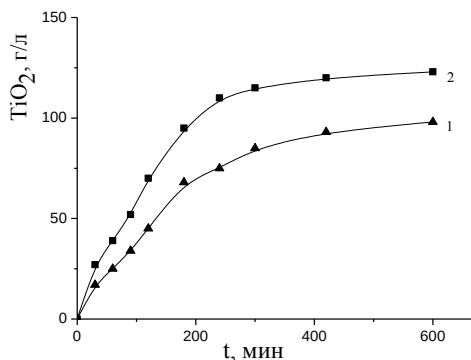


Рисунок 3 – Извлечение титана(IV) по TiO_2 в жидкую фазу при введении сфенового концентрата:

- 1 – единовременная загрузка;
- 2 – порционная загрузка.

Дисперсность сфена <40 мкм,
концентрация H_2SO_4 – 600 г/л

Титан(IV), концентрирующийся в жидкой фазе, находится преимущественно в молекулярно-дисперсном состоянии в виде мономерных сульфатных комплексов, обеспечивающих высокую стабильность системы. Длительное пребывание системы практически без изменения агрегативного состояния имеет ряд технологических преимуществ, в частности, возможность разделения компонентов, входящих в состав сфена в виде жидкой и твёрдой фаз. Показана целесообразность проведения процесса разложения сфена по жидкофазному варианту, позволяющему получать сернокислый титансодержащий раствор с высокой концентрацией мономерных негидролизованных комплексов титана(IV), который является эффективным прекурсором для синтеза функциональных материалов широкого ассортимента.

Содержащиеся в сфене кальций и кремний концентрируются в кальциево-силикатном остатке, состоящем из сульфата кальция, кремнезема с примесью нескрытых частиц концентрата. Изучено несколько вариантов утилизации остатка с получением пигментных наполнителей. Выбор варианта переработки зависит от планируемой области использования конечного продукта.

В *главе 3* рассмотрены вопросы получения фосфатов титана при реализации сернокислотной технологии сфенового концентрата. Представлены литературные данные о составе и структуре соединений титана(IV) в сернокислых растворах, а также дан краткий обзор методов синтеза фосфатов титана (TiP). Обосновано преимущество синтеза TiP аморфного строения.

Для физико-химического обоснования синтеза TiP из сернокислых растворов сульфата титана(IV) изучено влияние концентрации и расхода ортофосфорной кислоты на состав и свойства формирующихся фаз. При использовании 85%-й H_3PO_4 осадок TiP представляет собой порошок со слабо выраженной кристаллической структурой. Дальнейшее снижение концентрации осадителя ведет к формированию преимущественно рентгеноаморфного осадка, при этом уменьшается содержание функциональных фосфорнокислотных групп, что отражается на сорбционной способности конечных продуктов. При использовании 25%-й H_3PO_4 осадки представлены в основном гидроксоформой гидрофосфата титана. Лучшей сорбционной способностью обладают образцы, полученные с использованием 60-65%-й ортофосфорной кислоты. Большое содержание функциональных групп в синтезированных материалах обуславливает высокие значения сорбционной емкости, а мезопористая система продуктов с преобладанием широких мезопор (25-30 нм) облегчает кинетику обмена.

Согласно данным химического анализа, с повышением расхода ортофосфорной кислоты в сульфатный титансодержащий раствор одинакового состава увеличивается количество фосфора в твердой фазе. ^{31}P ЯМР исследования показали, что для всех образцов наблюдается широкий пик в области $-5 \div -40$ ppm, что связано с аморфной природой соединений и обусловлено перекрыванием сигналов от колебаний различных фосфатных групп. Математическая обработка спектра с помощью программы Spinsight позволила выделить три резонансных сигнала в области ≈ -5 , -13 , -24 ppm, соответствующих различному окружению фосфора в продуктах (рисунок 4).

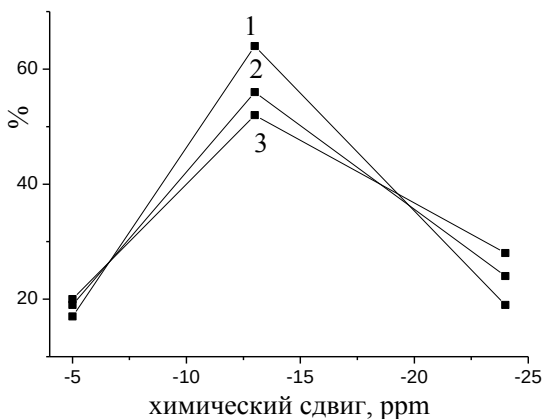


Рисунок 4 – Результаты анализа моделирования спектров ^{31}P ЯМР, полученных для фосфатов титана с различным исходным отношением $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$: 1 – 1.0; 2 – 1.5; 3 – 2.0

Для всех образцов наблюдается сигнал в области -5 ppm, который относится к колебаниям H_2PO_4^- -групп. С увеличением расхода ортофосфорной кислоты интенсивность этого сигнала усиливается незначительно, и при мольном отношении $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:2.0$ доля дигидрофосфатных групп в конечных продуктах составляет 18%. При этом уменьшается интенсивность резонансного сигнала при -13ppm, соответствующего колебаниям к HPO_4^{2-} -групп, в которых фосфор связан с оксидными (Ti-O-Ti) или гидроксидными (Ti-OH) группами. С повышением кислотности среды часть коротких Ti-O связей замещается длинными P-O-Ti связями, что ведет к усилению сигнала в области высоких значений магнитного поля (-24 ppm) и относится к HPO_4^{2-} -группам с большим Ti-O-P расстоянием. Поровая структура образцов становится более однородной, при этом уменьшается удельная поверхность и общий объем пор за счет усиления слоевой структуры соединения, что ведет к снижению их сорбционной способности по отношению к катионам большого размера. Очевидно, что повышение расхода фосфорной кислоты выше мольного отношения $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$ нерационально, поскольку, с одной стороны, выделенные осадки имеют низкие значения порометрических характеристик и, с другой стороны, синтез сопровождается появлением большого объема кислых стоков, требующих утилизации.

Доказана слоевая структура синтезированных образцов. При взаимодействии TiP с дипропиламином $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ и дибутиламином $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ происходит расширение межслоевого пространства, что подтверждается данными РФА. Изменения в структуре соединений регистрируются на ИК и ^{31}P ЯМР спектрах образцов.

Разработаны физико-химические основы синтеза аморфных гидроксофосфатов титана. Изучено фазообразование в одном из разрезов системы $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с фиксированным мольным отношением $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$ в широкой области изменения концентрации титана(IV) и серной кислоты. В изученной концентрационной области формируется гидратированная твердая фаза, состоящая из гидроксофосфата титана переменного состава – $\text{Ti}(\text{OH})_{4-(2x+y)}(\text{H}_2\text{PO}_4)_y(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидрофосфата титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидроксида титана $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соотношение вышеуказанных фаз в осадке зависит от концентрационных параметров синтеза. Установлены закономерности влияния условий синтеза на состав и свойства формирующихся фаз. Низкая концентрация титана(IV) и серной кислоты в исходных растворах ведет к образованию TiP, представляющего собой смесь фаз гидроксофосфата титана переменного состава и $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученная композиция характеризуется низкими значениями порометрических характеристик ($S_{\text{уд}}=27 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0.12 \text{ см}^3/\text{г}$) и невысокими показателями сорбционной емкости ($2.5 \text{ мг-экв/г по Na}^+$). Увеличение кислотности раствора до 450 г/л по H_2SO_4 ведет к образованию гидрофосфата титана и

гидроксофосфата титана $\text{Ti}(\text{OH})_{4-(2x+y)}(\text{H}_2\text{PO}_4)_y(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Высокая доля обменных групп в сочетании с хорошими показателями пористости сорбентов ведет к увеличению обменной способности, которая достигает значений 3.5 мг-экв/г по Na^+ . Полученные результаты могут служить основой для проведения направленного синтеза продукта с высокими ионообменными свойствами. Концентрация в системе свободной серной кислоты определяет состав титанофосфатного прекурсора и соответственно оказывает существенное влияние на ионообменную способность конечного продукта. Результаты изучения системы $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ представлены в виде диаграмм (рисунок 5).

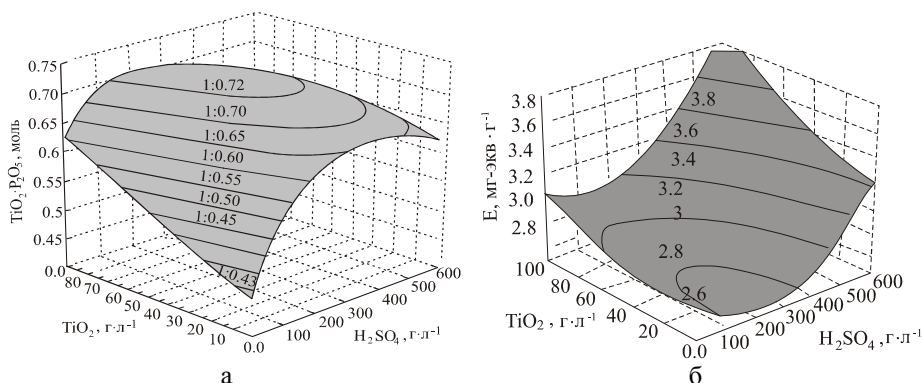


Рисунок 5 –Поверхность разреза системы $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$:
а – поверхность состава титанофосфатного продукта $\text{TiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5$ (моль);
б – поверхность сорбционной емкости по иону Na^+ (мг-экв/г).

Мольное отношение $\text{TiO}_2\text{:P}_2\text{O}_5=1:1$

Для изучения влияния состава исходного раствора на состав и свойства формирующихся фаз были выбраны точки в зонах системы, отличающихся по своим концентрационным параметрам (содержание титана(IV) и серной кислоты). Показано, что нагревание сернокислых титансодержащих растворов в течение часа до 70°C (что соответствует условиям синтеза TiP) ведет к снижению содержания мономерных (реакционно-активных) форм титана(IV) до 20-52% за счет образования оксо(гидроксо)комплексов (пассивные формы титана(IV)), объединения последних в ассоциаты и их укрупнения до размера коллоидных частиц. Эти изменения более заметны в растворах, характеризующихся низкой концентрацией серной кислоты (до 150 г/л), в которых доминирующими являются коллоидные формы титана(IV). В растворах с высокой концентрацией H_2SO_4 значительная часть титана(IV) находится в активном состоянии в виде мономерных титанисульфатных

комплексов (рисунок 6). Предложен механизм формирования титанофосфатных фаз при введении в сульфатный раствор титана(IV) ортофосфорной кислоты. Установлено, что мономерные (негидролизированные) комплексы титана(IV) в процессе взаимодействия с ортофосфорной кислотой образуют твердую фазу, отвечающую формуле $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полимерные формы титана(IV), представляющие собой оксо(гидроксо)комплексы, осаждаются в виде соединения $\text{Ti}(\text{OH})_{4-(x+y)}(\text{H}_2\text{PO}_4)_y(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Коагуляция отрицательно заряженных коллоидных форм титана(IV) с образованием гидроксида титана инициируется понижением в системе концентрации протонов. Полученные данные подтверждены результатами изучения состава осадков с использованием РФА, ИК и ЯМР-спектроскопии.

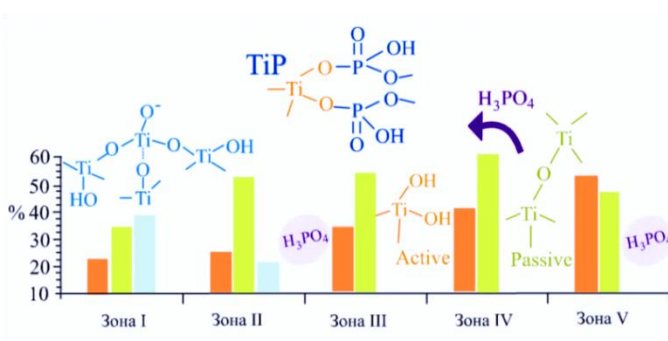


Рисунок 6 – Диаграмма распределения форм титана в растворе в различных зонах системы $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

зона I	TiO_2 – 5-40 г/л	H_2SO_4 – 10-100 г/л
зона II	TiO_2 – 10-100 г/л	H_2SO_4 – 10-250 г/л
зона III	TiO_2 – 40-100 г/л	H_2SO_4 – 250-450 г/л
зона IV	TiO_2 – 60-100 г/л	H_2SO_4 – 300-550 г/л
зона V	TiO_2 – 5-45 г/л	H_2SO_4 – 450-500 г/л

Обоснованы основные технологические параметры синтеза TiP с высокими ионообменными свойствами (концентрация H_2SO_4 в исходном растворе 450-550 г/л, TiO_2 – 70-90 г/л). Установлено влияние водной обработки титанофосфатного прекурсора на состав и свойства целевого продукта. Показано, что синтезированный прекурсор характеризуется как полукристаллический фосфат титана состава $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мезопористой структуры с достаточно равномерным распределением пор по размерам. В

процессе промывки происходит постепенное разрушение структуры прекурсора по мере увеличения значений pH раствора и при достижении pH= 3.5 он становится полностью рентгеноаморфным. Водная обработка сопровождается депротонированием дигидрофосфатных групп с образованием HPO_4^{2-} -групп и их частичным замещением на ионы гидроксила. При промывке до значений pH=2-2.2 состав прекурсора отвечает формуле $\text{Ti}(\text{OH})_{1.02}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.3}(\text{HPO}_4)_{1.34} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$, а при pH=3.5 – $\text{Ti}(\text{OH})_{1.6}(\text{HPO}_4)_{1.2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Потеря функциональных групп отражается на сорбционной способности конечных продуктов.

Для получения солевой формы сорбента изучено влияние щелочных агентов на структуру и свойства TiP. Обработка материала щелочными растворами ведет к слоевому разупорядочиванию структуры при замещении иона водорода на щелочной катион и частичному гидролитическому разрушению материала. Интенсивность воздействия реагентов на структуру прекурсора отвечает ряду $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NaCl}$. Обработка Na_2CO_3 ведет к изменению поверхностных свойств TiP и повышению его сорбционной способности. Использование NaOH вызывает наибольшие изменения прекурсора, сопровождаемые заменой гидрофосфатных групп на гидроксильные, что ведет к уменьшению его сорбционной способности.

Изучена химическая устойчивость фосфата титана состава $\text{Ti}(\text{OH})_{1.02}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.3}(\text{HPO}_4)_{1.34} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$. Степень гидролиза TiP в воде не превышает 1.5% и уменьшается с увеличением концентрации электролита NaCl. Средняя скорость гидролиза TiP, находящегося в контакте с водными растворами составляет $6 \cdot 10^{-2}$ мг/г·ч, в случае контакта с солевой средой этот показатель составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мг/г·ч. Показано, что область практического использования TiP лежит в интервале pH 3-11, работа в солевых средах продлевает срок службы материала.

Экспериментально установлено, что сорбент может быть многократно использован в режиме сорбция-десорбция. При реализации пяти циклов сорбция-десорбция отмечено незначительное снижение сорбционной емкости материала. Выбор десорбирующего раствора должен определяться его регенерационной способностью по отношению к конкретному иону.

В процессе длительной эксплуатации сорбентов в режиме сорбция-десорбция снижается их активность как за счет реструктурирования, так и механического разрушения гранул. Рассмотрен один из вариантов утилизации отработанных TiP, основанный на их термической обработке с получением наполнителей различного назначения. Термообработка отработанных сорбентов, насыщенных катионами никеля, меди и кобальта ведет к получению нерастворимых окрашенных соединений, цветовые характеристики

которых зависят от температуры прокаливания. Продукты прокаливания могут использоваться в качестве наполнителей в составе различных материалов.

На основании проведенных физико-химических и технологических исследований по разложению сфенового концентрата с получением устойчивого прекурсора, выбору оптимальных параметров синтеза, условий промывки и щелочной обработки TiP предложена технологическая схема, включающая следующие основные операции:

- измельчение очищенного сфенового концентрата до дисперсности не более 40 мкм;
- разложение сфенового концентрата серной кислотой (550-600 г/л H_2SO_4) при отношении $T:V_{\text{ж}}=1:3.5$ с получением устойчивого титаносодержащего раствора;
- осаждение фосфата титана путем введения в нагретый до 70°C титаносодержащий раствор 60-65%-й ортофосфорной кислоты при мольном отношении $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$;
- промывка титанофосфатного прекурсора до значений $\text{pH}=2-2.2$;
- обработка фосфата титана 0.1 М раствором карбоната натрия при $T:V_{\text{ж}}=1:2$ с целью получения солевой формы конечного продукта;
- термообработка целевого продукта при $t=60-70^\circ\text{C}$.

Изучены условия синтеза фосфата титана из продукта сернокислой переработки сфенового раствора – СТА – $(\text{NH}_4)_2\text{TO}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ без существенных изменений его сорбционных свойств по сравнению с TiP, осажденными из раствора сульфата титана(IV), не содержащего ион аммония. Показано, что осаждение TiP из раствора СТА при мольном отношении $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$ ведет к формированию композиции, состоящей из $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Оптимальной добавкой осадителя в аммонийный титаносодержащий раствор следует считать 1.5 моля P_2O_5 по отношению к TiO_2 , при этом не происходит осаждение примесной фазы гидроксида титана. Показано, что синтезированный материал обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к изученным катионам цветных и тяжелых металлов, обеспечивая практически полную очистку из растворов с концентрацией до 0.7 г/л по металлу.

В *главе 4* рассмотрены вопросы получения кремнийсодержащего фосфата титана (TiPSi). На сегодняшний день трехкомпонентные иониты еще недостаточно изучены и мало распространены.

Определены условия синтеза TiPSi. Показано, что введение силикатного раствора в нагретый сернокислый раствор титана(IV) с последующим добавлением ортофосфорной кислоты обеспечивает получение продукта, в котором кремний равномерно распределен в превышающей по массе фазе фосфата титана (рисунки 7).

Установлены закономерности влияния природы и расхода кремниевого компонента на состав, строение и свойства конечного продукта. Показано, что расход оксида кремния, вводимого на стадии синтеза, в количестве, превышающем 0.25 моль на моль TiO_2 , ведет к снижению сорбционной способности материала. Этот факт обусловлен уменьшением содержания в продукте функциональных групп и формированием плотных структур, что приводит к частичному блокированию широких транспортных пор (рисунок 8).

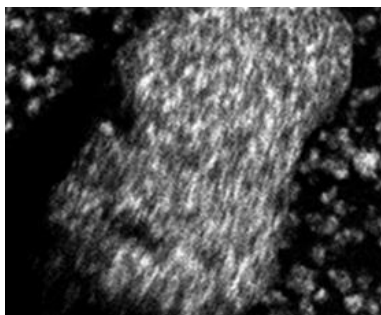


Рисунок 7 – EDS-анализ частицы TiPSi

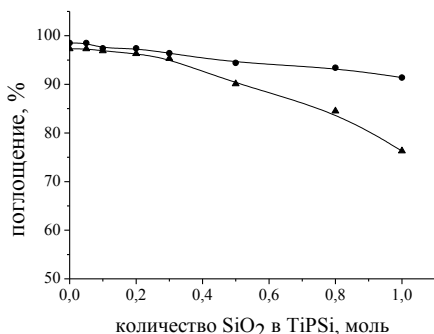


Рисунок 8 – Сорбция Cs^+ (●) и Sr^{2+} (▲) композиционным фосфатом титана из водных растворов хлоридов металла. Концентрация металла в растворе 0.4 г/л, Т:Ж=1:200

Изучено влияние природы кремнийсодержащего компонента, используемого при синтезе TiPSi, на состав и строение кремниевых твердых фаз, выделенных из растворов серной кислоты концентрации 300-500 г/л, при дозировании в них раствора от сернокислотного вскрытия нефелина или раствора жидкого стекла с концентрацией SiO_2 60 г/л. Показано, что полученные фазы представляют собой аморфный кремнезем с различной степенью гидратации. Величина последней снижается по мере повышения кислотности исходного раствора.

По результатам ^{29}Si ЯМР анализа композиционные осадки, полученные с использованием силикатного раствора от вскрытия нефелина, обладают более развитой системой гидроксидных связей, чем композиции, выделенные при добавке раствора жидкого стекла (рисунок 9). При этом у первых поровая система на 30% представлена микропорами, средний диаметр пор составляет 26.1 Å, а при использовании раствора жидкого стекла поровая система в основном представлена узкими и широкими мезопорами, доля микропор составляет лишь 0.53% от общего объема пор (рисунок 10).

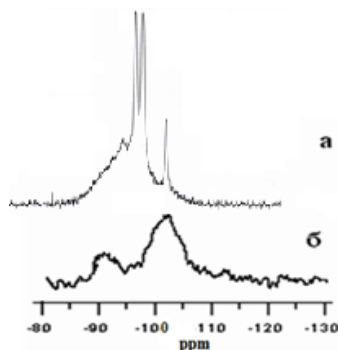


Рисунок 10 – ^{29}Si ЯМР спектры композиций, полученных с использованием жидкого стекла (а), раствора от вскрытия нефелина (б)

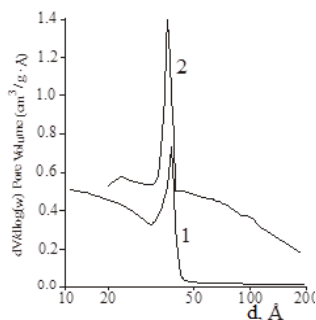


Рисунок 10 – Кривая распределения пор образцов аморфного кремнезема полученного из нефелинового раствора (1); из раствора жидкого стекла (2)

Формирование фазы аморфного кремнезема в процессе синтеза сорбента оказывает влияние на поверхностные и сорбционные свойства целевого продукта. Лучшие результаты получены при использовании жидкого стекла.

Следует отметить, что в процессе дозирования силикатного раствора в кислый раствор сульфата титана(IV) не наблюдается осаждения твердой фазы, как это отмечалось в экспериментах с раствором серной кислоты. По-видимому, скорость формирования кремниевого осадка в присутствии титана(IV) ниже, чем в растворах H_2SO_4 за счет промежуточной стадии, заключающейся в образовании вначале метастабильных титаносиликатных комплексов полимерного строения, устойчивость которых нарушается при последующей добавке ортофосфорной кислоты, сопровождаемой образованием малорастворимой титанофосфатной фазы.

С целью оптимизации технологии получения композиционного кремнийсодержащего фосфата титана изучен разрез системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с фиксированным расходом H_3PO_4 и SiO_2 по отношению к TiO_2 . В изучаемой концентрационной области формируется осадок, состоящий из гидроксифосфата титана переменного состава, гидрофосфата титана и аморфного кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что степень осаждения титана(IV) и кремния составляет 99.3-99.9% независимо от концентрации TiO_2 и свободной серной кислоты в исходном растворе. Поверхностные свойства конечного продукта во многом определяются поровой системой кремнийсодержащей фазы, которая зависит от

концентрации серной кислоты в исходном растворе. Показано, что при содержании кислоты в растворе до 100 г/л молярное отношение $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ в композиции не превышает 1:0.46. При концентрации в растворе H_2SO_4 – 250–550 г/л и TiO_2 – 50–90 г/л состав осадка соответствует $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=0.50\text{--}0.52$. С увеличением кислотности раствора до 550 г/л увеличивается удельная поверхность (240–280 м²/г) и общий объем пор образцов TiPSi , поровая система осадков определяется узкими мезопорами, что значительно отличается от образцов TiP . При оптимальных концентрационных параметрах синтеза (содержание титана(IV) – 70–90 г/л, серной кислоты – 450–550 г/л) состав композиции соответствует $\text{Ti}(\text{OH})_{1.2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.2}(\text{HPO}_4)_{1.3}\cdot 0.2\text{SiO}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Для области, характеризующейся низким содержанием в растворе титана(IV) и H_2SO_4 , обменная емкость по катиону натрия составляет 2.5–2.7 мг-экв/г, что связано с невысоким содержанием функциональных групп, обусловленным наличием в сорбенте фазы гидроксида титана. При повышении концентрации компонентов исходных растворов сорбционная способность композиций увеличивается за счет повышения в них доли гидрофосфатных групп и составляет 3.2–3.6 мг-экв/г по Na^+ .

Глава 5 посвящена физико-химическому исследованию сорбционных свойств материалов на основе фосфата титана и их применению для очистки жидких радиоактивных отходов и технологических стоков.

Изучены кислотно-основные свойства аморфного TiP состава $\text{Ti}(\text{OH})_{1.02}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.3}(\text{HPO}_4)_{1.34}\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$. Методом потенциометрического титрования показана возможность существования трех типов функциональных групп: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , OH^- , значения pK которых соответственно равны 2.79, 5.13 и 11.2. По данным ³¹P ЯМР анализа содержание в ионите H_2PO_4^- -групп не превышает 15.6% от общего количества фосфорнокислотных функциональных групп. Константа диссоциации со значением $\text{pK}_3=11.2$ определяется наличием гидроксильных групп, присутствие которых в составе сорбента обусловлено гидролитическим отщеплением части фосфатных групп при его отмывке после синтеза.

В статических условиях исследована сорбция аморфным TiP катионов, входящих в состав ЖРО. Доказано, что для катионов щелочных и щелочно-земельных металлов процесс сорбции протекает по ионообменному механизму, для катионов цветных металлов возможен также механизм комплексообразования. Сорбционная способность TiP к щелочным и щелочно-земельным катионам уменьшается с повышением солевого фона. При концентрации NaCl до 0.5 М коэффициент распределения составляет $10^3\text{--}10^4$ мл/г. Рассчитаны концентрационные константы обмена, позволяющие количественно оценить преимущественную сорбцию одного из двух обменивающихся ионов. При обмене $\text{Na}^+\text{--Cs}^+$ константа обмена сохраняет свое постоянство во всем изученном интервале концентраций ($K_{06}=55.2$) и не

зависит от ионного состава TiP. При обмене $\text{Na}^+ - \text{Sr}^{2+}$ в области составов твердой фазы с эквивалентной долей $N_{\text{Me}} > 0.4$ $K_{\text{об}}$ резко уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением эквивалентной доли металла в твердой фазе начинают действовать силы отталкивания одноименно заряженных противоионов, что затрудняет дальнейшую сорбцию катионов.

Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость поглощения ионов. Кинетические характеристики сорбентов зависят от их структуры и являются определяющими показателями при выборе технологического режима процесса сорбции. Изучена кинетика сорбции одно- и двухвалентных катионов, и показано, что процесс лимитируется внутренней диффузией. Рассчитаны средние значения коэффициента диффузии D (таблица 1).

Таблица 1 – Основные физико-химические параметры процесса сорбции на TiP

Параметры	Cs^+	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
E_{max} , мг/г	245	172	79.3	68.8	64.5
$K_{\text{об}}$	56.3	3.72	194	121	134
D , $\text{см}^2/\text{с}$	$2.57 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	–

Учитывая, что исследуемый сорбент проявляет комплексообразующие свойства, стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами может вносить определенный вклад в кинетику процесса сорбции. Для определения порядка реакции использовали кинетические модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модель Еловича, позволяющие выявить вклад химической стадии в общую скорость процесса сорбции. Применение уравнений химической кинетики показало, что полученные значения коэффициентов корреляции незначительно отличаются друг от друга ($R=0.92-0.99$), но кинетика сорбции катионов Cu^{2+} и Co^{2+} лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка. Поэтому стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами может вносить вклад в процесс сорбции.

Исследование сорбционной активности TiP и TiPSi в искусственных низкосолевых системах показали, что сорбенты обеспечивают практически полную очистку от катионов Cs^+ и Sr^{2+} при их исходной концентрации до 150-200 мг/л. Реальные ЖРО представляют собой поликомпонентные системы, в состав которых входят кроме радионуклидов ионы щелочных, щелочноземельных и 3d-металлов.

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения катионов металлов с помощью TiPSi состава $\text{Ti}(\text{OH})_{1.2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.2}(\text{HPO}_4)_{1.3} \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ были получены изотермы сорбции двухзарядных ионов металлов: катионов солей жесткости ($\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), цветных металлов ($\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), а также Zn^{2+} .

Изотермы сорбции для всех исследуемых катионов описываются изотермами Лэнгмюра. По значению константы равновесия, характеризующего энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом, исследованные ионы располагаются в ряд селективности: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ (таблица 2).

Таблица 2 – Значения константы равновесия для обменивающихся ионов на TiPSi

Сорбирующиеся ионы	A_{max} , мг-экв/г	K_p
Mg^{2+}	1.28	22
Ca^{2+}	0.91	29
Mn^{2+}	1.06	89
Co^{2+}	2.30	1440
Ni^{2+}	2.54	1790
Cu^{2+}	2.9	2630
Zn^{2+}	1.09	169

Согласно результатам ИК и ^{31}P ЯМР исследований, более высокое сродство сорбента к ионам переходных металлов обусловлено образованием дополнительных донорно-акцепторных связей 3d-оболочек сорбированных ионов с неподеленными электронными парами функциональных групп.

Экспериментально установлено, что TiPSi сорбент наиболее эффективно удаляет из ЖРО катионы, приобретенные за счет коррозии конструкционных материалов. Так, при очистке ЖРО сложного состава вначале происходит накопление всех сорбируемых компонентов с последующим вытеснением катионов, слабо связанных с функциональными группами, катионами, образующими более прочные связи. В отличие от основных радионуклидов s-металлов, выделение радионуклидов коррозионного происхождения ^{54}Mn , ^{60}Co происходит достаточно эффективно и при высоких значениях концентраций электролита, что может быть обусловлено формированием в фазе сорбента более прочных комплексных форм цветных металлов с функциональными группами (рисунок 11).

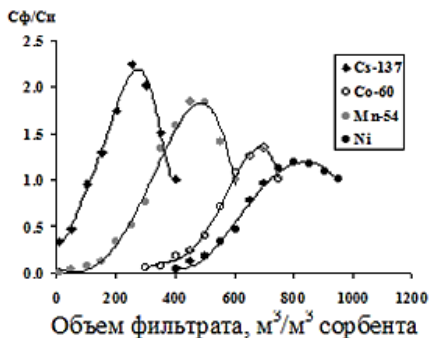


Рисунок 11 – Изменение концентрации фильтрата по компонентам ЖРО в процессе очистки TiPSi при соледержании 150 г/дм³

Опытная партия гранулированного TiPSi прошла испытания на реальных объектах ЖРО ФГУП "Атомфлот" при очистке от ⁹⁰Sr дезактивирующих (солевых растворов), вод бассейнов хранения отработанного ядерного топлива (низкосолевых растворов) и вод спецпрачечной. В результате испытаний было очищено 12000 колоночных объемов низкосолевых и 10000 колоночных объемов солевых вод. При этом полная обменная емкость сорбента достигнута не была. Коэффициенты очистки солевых растворов и вод спецпрачечной от радиоизотопов стронция составили 200, низкосолевых растворов – 300 за одну ступень. Испытания показали удовлетворительную степень очистки даже для сложных по составу дезактивируемых растворов и позволили провести опытно-промышленные испытания по очистке ЖРО ФГУП "Атомфлот".

Проведены испытания TiPSi сорбента при комплексной переработке радиоактивных концентратов Ленинградской АЭС. Сорбент использовался на стадии выведения из технологических растворов ионов переходных металлов, в первую очередь ионов никеля. Испытания показали, что при стартовой концентрации по ионам никеля 40 мг/л и удельной нагрузке 10 м³/м³ ионита в час ресурс работы материала превосходил 200 объемов загрузки фильтра. Процесс сопровождался сорбцией изотопов кобальта и марганца, в фильтрате на выходе установки определялся практически только ⁶⁰Co с удельной активностью 10 Бк/л (стартовая концентрация по ⁶⁰Co – 10⁴ Бк/л), концентрация ⁵⁴Mn была ниже предела обнаружения.

Испытания TiPSi на реальных сточных водах промышленных предприятий подтвердили возможность эффективной очистки технологических стоков от катионов цветных и тяжелых металлов. Катионы жесткости, присутствующие в технологических растворах, вначале поглощаются сорбентом, а затем вытесняются элементами, способными образовывать более прочные связи с фосфатными группами. При очистке сложных по составу сточных вод горно-обогатительного концерна Boliden

(Швеция) показано, что при пропускании 1000 колоночных объемов проскока ни по одному из анализируемых элементов не отмечено. Концентрация основных контролируемых предприятием катионов металлов в очищенной воде была ниже значений ПДК.

Проверена возможность использования TiPSi для коллективной сорбции РЗЭ из технологических растворов выщелачивания фосфогипса. Показано, что сорбент в аммонийной форме эффективно концентрирует РЗЭ из растворов сложного состава. Сорбционная емкость материала составляет 94,7 мг/г.

В *главе 6* приведены результаты исследования по получению сферогранулированного сорбента на основе гидратированного диоксида титана.

Вариант золь-гель синтеза ГДТ основан на получении стабильного золя титана(IV) методом неполного гидролиза. Коллоидные частицы титана(IV) в исследуемых золях представляют собой многоядерные пространственные комплексы, связь в которых осуществляется посредством оловых или оксомостиков. Капельное диспергирование такого золя в раствор аммиака сопровождается нейтрализацией остаточной кислотности и формированием гелеобразных частиц в виде сфер, состав которых зависит от содержания в золе титана(IV) в коллоидном состоянии.

Изучена возможность синтеза ГДТ с высокими ионообменными свойствами из растворов титановых солей – СТМ и СТА в диапазоне изменения концентрации титана(IV) от 50 до 110 г/л. Найдена зависимость между составом исходного золя и содержанием гидроксильных групп в ГДТ. Отмечено, что с повышением коллоидного титана(IV) в золе от 50 до 80% уменьшается общее количество ОН-групп за счет образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством мостиковых Ti-O-Ti-связей. Показано, что на поверхности ГДТ присутствуют два типа ОН-групп, соответствующих моно- (концевым) и бидентантным (мостиковым) гидроксилам. Мостиковые ОН-группы проявляют более кислый характер, чем терминальные. Повышение концентрации титана(IV) в растворе СТА ведет к увеличению количества ОН-групп в ГДТ за счет повышения содержания терминальных гидроксильных групп при его синтезе из растворов СТА и мостиковых ОН-групп при синтезе из растворов СТМ (рисунок 12). Этот факт объясняется присутствием аммонийного иона в золе, полученном из раствора СТА, который препятствует конденсации титановых комплексов, вызывающей образование гидроксильных мостиковых связей. СЭМ-изображение сферогранулированного ГДТ представлено на рисунке 13.

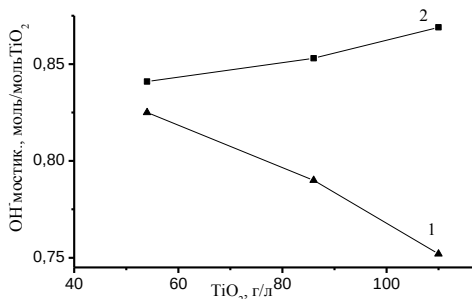


Рисунок 12 – Изменение содержания мостиковых OH-групп в ГДТ от концентрации титана(IV) в исходном растворе: 1 – СТА, 2 – СМ

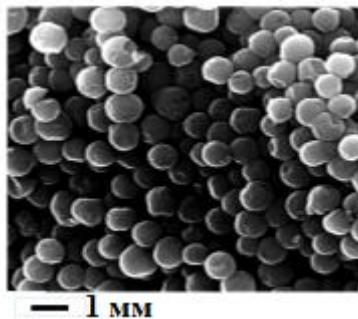
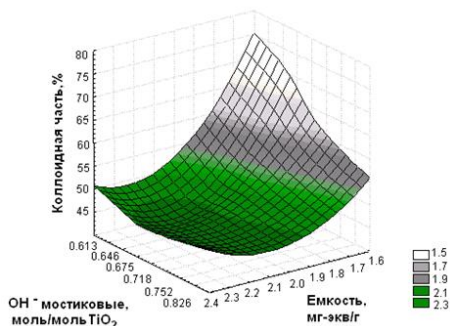


Рисунок 13 – СЭМ-изображение сферогранулированного ГДТ

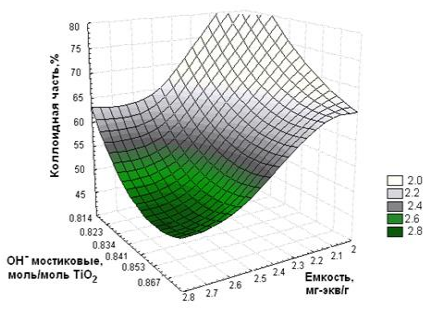
Сорбционная способность ГДТ как ионообменного материала определяется поверхностными свойствами его частиц и количеством OH-групп, которое, в свою очередь, зависит от содержания коллоидного титана(IV) в золе. Построены диаграммы "состав-свойство" (рисунок 14), где в виде поверхностей изображена зависимость между природой OH-групп и сорбционными свойствами ГДТ. Показано, что сорбционная емкость по Sr^{2+} для образцов ГДТ, полученных из растворов СМ, выше, чем для образцов из СТА, что обусловлено большим содержанием в образце мостиковых OH-групп. Обоснованы оптимальные концентрационные параметры синтеза (содержание коллоидного титана(IV) в золе не должно превышать 50%), обеспечивающие воспроизводимые высокие сорбционные свойства ГДТ. Исследуемый сорбент отвечает составу $\text{TiO}_2 \cdot 1.2-1.3 \text{ H}_2\text{O}$.

Отмечено, что с увеличением коллоидного титана(IV) в золе увеличивается удельная поверхность и объем микропор образцов за счет формирования жесткого скелета геля посредством роста полимерных цепочек —Ti-O-Ti-. При этом часть обменных групп оказывается в энергетически невыгодном положении, что снижает сорбционную способность ГДТ.

Исследована возможность использования в обороте аммиачных растворов после гелирования титансодержащего золя. Снижение концентрации аммиака в оборотном растворе ведет к уменьшению степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов, что отражается на составе и поверхностных свойствах ГДТ. Показано, что снижение концентрации аммиака в обороте до 12-13% NH_3 не оказывает существенного влияния на сорбционные и технические характеристики целевого продукта.



а



б

Рисунок 14 – Диаграмма "состав-свойство". Поверхности сорбционной емкости ГДТ в зависимости от состава золя СТА (а) и СТМ (б)

Глава 7 посвящена изучению ионообменных свойств ГДТ и его применению для очистки технологических стоков. Полная катионообменная емкость образцов ГДТ составляет 3.2-4.2 мг-экв/г. Изучены кислотно-основные свойства ионитов на основе ГДТ. Обработка данных потенциометрического титрования с помощью уравнения Гендерсона-Гессельбаха позволила определить численные значения констант диссоциации и значения катионообменной емкости для каждого типа функциональных групп. В зависимости от содержания коллоидного титана(IV) в золе значение константы диссоциации мостиковых гидроксильных групп ГДТ составляет $pK_1=4.2-6.0$, терминальных ОН-групп – $pK_2=7.6-7.92$. Для всех исследуемых образцов катионообменная емкость по первой константе диссоциации в 1.5-2 раза выше, чем по второй.

Рассчитаны кинетические параметры ионообменных процессов Na^+-H^+ . Коэффициент диффузии для образцов ГДТ в зависимости от состава золя составляет $1.6-4.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Скорость обменных процессов уменьшается с увеличением содержания коллоидного титана в золе за счет образования полимерных структур с высокой степенью сшивки. Для ГДТ, полученных с использованием растворов СТА, значение коэффициента диффузии выше, чем у ГДТ, полученных из растворов СТМ. Такая закономерность обусловлена наличием иона аммония в золе из раствора СТА, препятствующего полимеризации гелей.

Выполнено физико-химическое изучение сорбционных свойств ГДТ по отношению к катионам щелочных и щелочно-земельных элементов. Показано, что синтезированные образцы эффективно работают в щелочной области pH, максимальная емкость по катиону Cs^+ составляет 82-120 мг/г, по катиону Sr^{2+} - 89-150 мг/г. Присутствие конкурирующих ионов заметно снижает сорбционную способность материала. Для пары катионов $Sr^{2+}-Ca^{2+}$ коэффициент распределения

(K_d) сохраняет значение 10^4 мл/г до содержания макропримеси 0.15 моль/л, для пары $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ значение K_d в этих условиях составляет 10^3 мл/г.

Проведены исследования по изучению сорбционной способности ГДТ по отношению к катионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Выбор катионов обусловлен их широким распространением в сточных водах различных производств, таких как лакокрасочная и текстильная промышленность, электрохимические, гальванохимические, металлургические производства и т.д.

Показано, что сорбционная способность ионита обусловлена как структурой (плотностью поперечного сшивания гелей и, следовательно, их пористостью), так и количеством кислотных активных центров. Увеличение коллоидной части в золе ведет, с одной стороны, к усилению жесткости каркаса, что создает стерические трудности при обмене катионов и уменьшает коэффициент диффузии, с другой – способствует повышению количества мостиковых обменных центров, что ведет к повышению сорбционной способности материалов.

Получены изотермы сорбции, которые позволяют оценить максимальную обменную емкость ГДТ к исследуемым катионам. Для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в системе ионного обмена, использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Согласно значениям коэффициента корреляции, изотермы сорбции катионов кадмия и свинца лучше описываются моделью Фрейндлиха, сорбция катионов цинка, меди и никеля – моделями Ленгмюра. По значениям максимальной обменной емкости ГДТ катионы располагаются в ряд $\text{Sr}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Для катионов свинца и меди кинетический анализ кривых сорбции проводили методом ограниченного объема. Для катионов Pb^{2+} сорбционное равновесие наступает приблизительно через 60 мин при выбранных концентрациях металла (50 и 100 мг/л), для катионов Cu^{2+} через 120 мин. Экспериментальное исследование кинетики ионного обмена показало, что скорость сорбции определяемых ионов лимитируется диффузией ионов внутри гранул сорбента.

Показано, что ГДТ позволяет проводить более глубокое извлечение РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса, чем КУ-2. Ион Ca^{2+} , являющийся основной макропримесью в растворах, практически не сорбируется гидроксидным материалом. Емкость ГДТ по РЗЭ составляет 112 мг/г, что сопоставимо со значениями емкости ($E=100-110$ мг/г) сульфокатионитов С-150 и СУВВЕРК-120.

При проведении испытаний по очистке воды показано, что ГДТ обеспечивает эффективную очистку воды от катионов жесткости и поливалентных металлов. При пропускании 250 дм^3 воды в динамическом

режиме в фильтрате не обнаружено повышения концентрации ни по одному из контролируемых ионов.

Проведены испытания с использованием ГДТ по очистке сточных вод кожевенного производства. Остаточная концентрация ионов хрома для всех типов очищаемых растворов ниже значений ПДК.

Проведенные исследования по синтезу и изучению свойств ГДТ позволяют корректировать условия синтеза ГДТ в зависимости от конкретно поставленной задачи по ионообменной очистке.

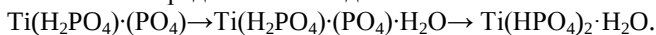
В главе 8 представлен новый вариант получения композиционного фосфата титана при разложении сфенового концентрата ортофосфорной кислотой. В выбранных условиях процесс разложения сфена заключается в выщелачивании иона кальция в жидкую фазу с нарушением структуры зерна минерала, что инициирует процесс взаимодействия титана(IV) с фосфатными лигандами с образованием фосфата титана состава $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Скорость выщелачивания кальция повышается с увеличением концентрации кислоты. Через 8 ч от начала процесса скорость перехода катиона в жидкую фазу составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/г·с и практически не зависит от исходной концентрации ортофосфорной кислоты. При разложении сфена 70-80%-й H_3PO_4 кальций концентрируется в жидкой фазе и, достигнув предела насыщения, выпадает в осадок в виде кислой соли – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при использовании 40%-й H_3PO_4 весь кальций остаётся в жидкой фазе до окончания процесса.

Показано, что увеличение концентрации ортофосфорной кислоты ведет к повышению степени разложения минерала и при использовании 80%-й фосфорной кислоты превышает 98%.

По мере разрушения кристаллической структуры минерала кремний образует самостоятельную фазу в виде аморфного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Выбраны оптимальные параметры процесса разложения (концентрация фосфорной кислоты – 60% H_3PO_4 ; Т:Ж=1:4; режим кипения; продолжительность процесса – 8 ч), позволяющие получить титанофосфатную композицию, обладающую ионообменными свойствами.

Методами ^{31}P ЯМР и ИК-спектроскопии доказано, что образование $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -TiP) проходит через промежуточные γ - и β -фазы, которые являются метастабильными в этих условиях (рисунок 15). Процесс фазообразования TiP в композиции при разложении сфена 40-60%-й H_3PO_4 схематично можно представить в виде:



При использовании 70-80%-й фосфорной кислоты образование α -TiP проходит без промежуточных стадий.

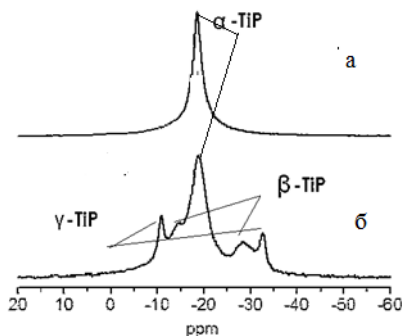


Рисунок 15 – ^{31}P ЯМР
титанофосфатной композиции,
полученной при разложении сфена
 H_3PO_4 концентрации, %:
80 (а) и 40 (б)

Полученная композиция состоит из частиц фосфата титана размером около 2 мкм и аморфного кремнезема (рисунок 16).

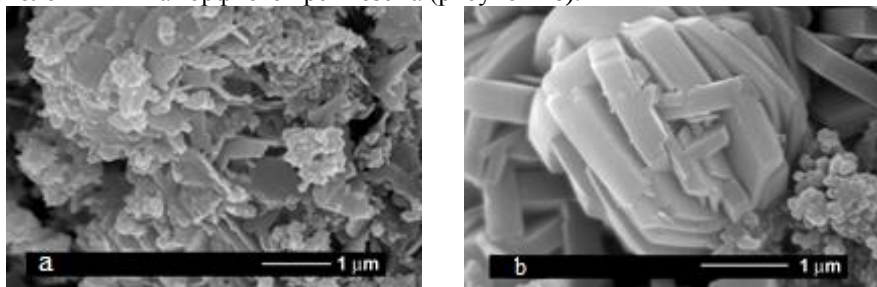


Рисунок 16 – СЭМ-изображение титанофосфатных композиций, полученных при разложении сфена 60%-й H_3PO_4 через 2 ч от начала процесса (а) и через 12 ч (б)

При изучении сорбционной способности композиции отмечено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к катионам Cs^+ (1.62 мг-экв/г) и Sr^{2+} (1.2 мг-экв/г) получена для продукта, синтезированного с использованием 60%-й H_3PO_4 .

Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков фосфата кальция состава $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который может использоваться в качестве минерального удобрения. При нейтрализации стоков 10%-м раствором CaO при мольном расходе $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5=0.79$ осадок кристаллизуется в виде брушита.

Разработанная технология обеспечивает осуществление процесса по малоотходному варианту с практически полным использованием компонентов сфена в составе конечных продуктов.

В главе 9 представлены результаты опытно-промышленных испытаний по получению композиционного сорбента на основе фосфата титана из сфенового концентрата и его применения по очистке ЖРО на ФГУП "Атомфлот".

Испытания проводились по технологическому регламенту, включающему описание параметров технологии и перечень используемого оборудования (рисунок 17). В ходе испытаний было переработано 2.5 т сфенового концентрата и получена представительная партия гранулированного композиционного титанофосфатного сорбента. На основе опытно-промышленных испытаний отработаны основные параметры и режимы технологии композиционного сорбента, что отражено в технологической схеме, представленной на рисунке 18.

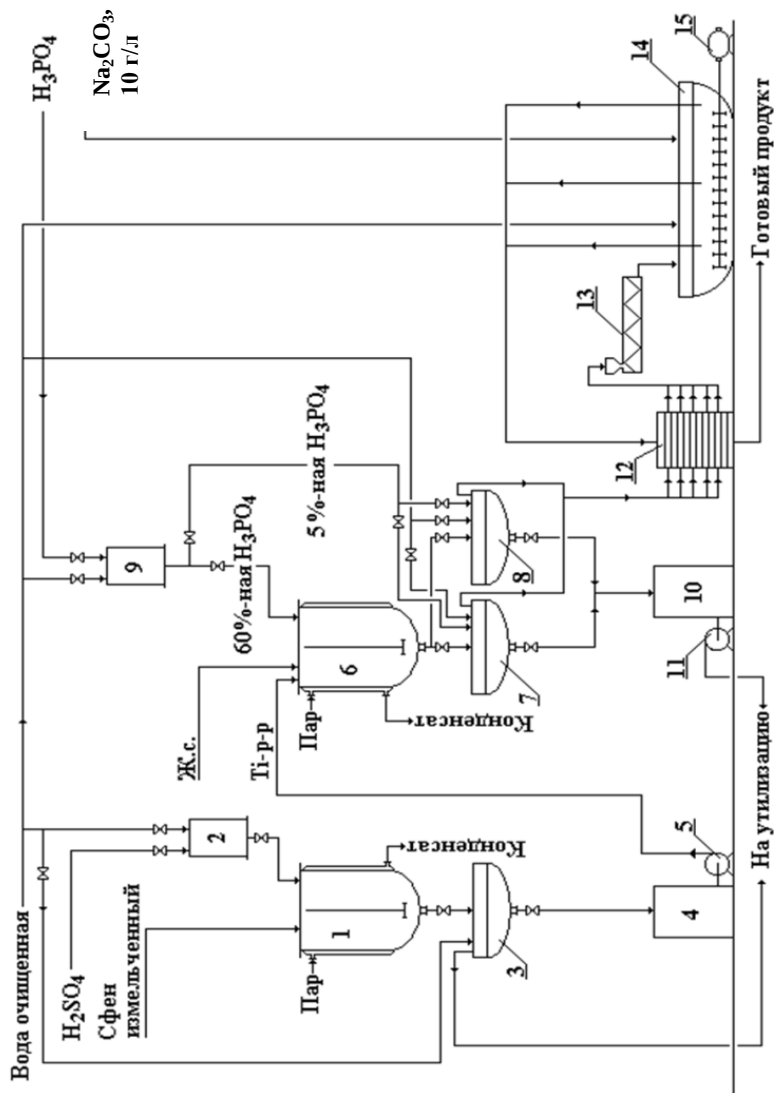


Рисунок 17 –Аппаратурно-технологическая схема для проведения опытно-промышленных испытаний получения композиционного фосфата титана

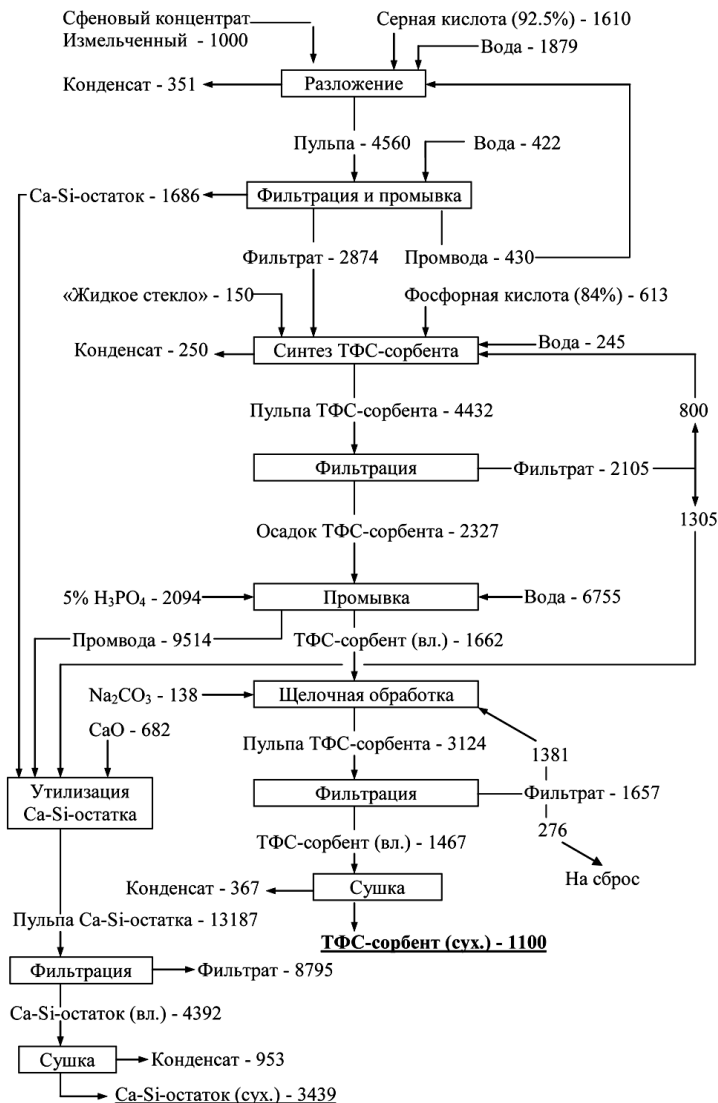


Рисунок 18 – Принципиальная технологическая схема получения композиционного фосфата титана из сфенового концентрата с данными материального баланса, рассчитанного на 1 т концентрата

Дезактивация ЖРО с использованием композиционного сорбента на основе фосфата титана проводилась по типовой методике, принятой на предприятии "Атомфлот". Отличительной особенностью использования данного сорбента являлось то, что после стадии водоподготовки сорбция ЖРО осуществлялась в одностадийном режиме. В ходе опытно-промышленных испытаний дезактивации ЖРО было переработано 174 м^3 раствора. Испытания показали высокую эффективность работы кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты опытно-промышленных испытаний TiPSi по очистке ЖРО ФГУП "Атомфлот"

Показатель	Исходный состав	После очистки
pH	4.9	-
Солесодержание, г/л	1.8	-
^{60}Co , Бк/л	$6.3 \cdot 10^3$	13.6
^{137}Cs , Бк/л	$6.7 \cdot 10^4$	14.8
^{90}Sr , Бк/л	$1.9 \cdot 10^5$	18.5

Суммарная активность на сорбенте после очистки ЖРО составляла $3.4 \cdot 10^8$ Бк, удельная активность – $8.5 \cdot 10^5$ Бк/л. Испытания показали высокую эффективность работы кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента, что позволяет говорить о перспективности его использования для очистки от радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в одностадийном режиме в системе переработки ЖРО ФГУП "Атомфлот".

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основе единого подхода к изучению закономерностей образования твердых фаз из серноокислых титансодержащих растворов и ионообменных свойств целевых продуктов обоснованы и разработаны общие принципы и методология направленного синтеза титансодержащих материалов с высокими сорбционными характеристиками.

1. Определены оптимальные условия разложения сфенового концентрата с получением устойчивых серноокислотных растворов титана(IV), пригодных для использования в качестве эффективного прекурсора при синтезе поликомпонентных сорбционных материалов.

2. Разработаны физико-химические основы синтеза аморфных фосфатов титана. Установлены закономерности влияния условий синтеза на их состав и свойства. При изучении фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

показано, что концентрация свободной серной кислоты определяет состав титанофосфатного прекурсора и оказывает существенное влияние на ионообменную способность конечного продукта. Предложен механизм формирования в сульфатном растворе титана(IV) титанофосфатных фаз при добавке ортофосфорной кислоты. Обоснованы основные технологические параметры синтеза титанофосфатного прекурсора. Выбраны оптимальные условия его промывки и щелочной обработки, позволяющие получать целевой продукт с высокими ионообменными свойствами.

3. Определены условия синтеза кремнийсодержащего фосфата титана. Установлены закономерности влияния природы и расхода кремниевого компонента на состав и свойства конечного продукта. Показано, что кремний, присутствующий в композиции в виде поверхностно-активного кремнезема с различной степенью гидратации ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), равномерно распределен в превышающей по массе фазе фосфата титана и оказывает влияние на поверхностные и сорбционные свойства целевого продукта. Для обоснования основных концентрационных параметров синтеза кремнийсодержащего фосфата титана изучен разрез системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с фиксированным расходом SiO_2 и P_2O_5 по отношению к TiO_2 . Показано, что поверхностные свойства композиционного сорбента зависят от поровой системы кремнийсодержащей фазы, определяемой кислотностью исходного раствора.

4. Изучены основные физико-химические характеристики сорбентов на основе фосфата титана. Показана возможность существования трех типов функциональных групп: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , OH^- , значения рК которых равны 2.79, 5.13, 11.2 соответственно. Исследована сорбция катионов, входящих в состав ЖРО, в статических условиях. Доказано, что для катионов щелочных и щелочно-земельных металлов процесс сорбции протекает по ионообменному механизму, для катионов цветных металлов возможен механизм комплексообразования. Рассчитаны концентрационные константы обмена и кинетические характеристики процесса сорбции по отношению к одно- и двухзарядным катионам металлов. Показано, что процесс сорбции для всех исследуемых катионов лимитируется внутренней диффузией. По значению константы равновесия исследованные ионы располагаются в следующий ряд селективности: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Экспериментально установлено, что сорбенты на основе фосфата титана наиболее эффективны для удаления из ЖРО ионов, приобретенных за счет коррозии конструкций, что обусловлено формированием в фазе ионитов слабодиссоциирующих соединений ионов цветных металлов с функциональными группами. Доказана эффективность работы таких сорбентов при проведении испытаний на

реальных объектах по очистке технологических стоков, содержащих радионуклиды и катионы токсичных, тяжелых и цветных металлов.

5. Предложен вариант золь-гель синтеза сферогранулированного ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана из растворов титановых солей – сульфата оксотитана $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ) и аммоний сульфата оксотитана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА). Установлено, что сорбционная способность материала определяется количеством мостиковых OH^- -групп в ГДТ, что коррелирует с содержанием в золе коллоидного титана(IV). Обоснованы оптимальные концентрационные параметры золя (содержание коллоидного Ti(IV) не более 50%), обеспечивающие высокие сорбционные свойства ГДТ. Показано, что повышение коллоидного Ti(IV) в золе снижает общее количество OH^- -групп в ГДТ за счет формирования его частиц из высокомолекулярных оксокомплексов посредством Ti-O-Ti -мостиков, что ведет к формированию скелета геля с ближней степенью упорядоченности. При этом часть обменных групп оказывается в энергетически невыгодном положении, что снижает сорбционную способность целевого продукта. Повышение общей концентрации титана(IV) в исходном растворе способствует увеличению количества OH^- -групп в ГДТ за счет роста терминальных гидроксильных групп при осаждении из растворов СТА и мостиковых OH^- -групп при использовании растворов СТМ. Установлено, что в результате снижения концентрации аммиака при гелировании золя (использование аммиачного раствора в обороте) наблюдается снижение сорбционной ёмкости ГДТ за счёт уменьшения степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов. При концентрации аммиака в растворе не менее 12-13% обеспечиваются условия для получения продукта со стабильными сорбционными и техническими характеристиками.

6. Изучены кислотно-основные свойства сорбентов на основе ГДТ. Показано, что в составе ГДТ присутствуют два типа функциональных групп со значениями $\text{pK}_1=4.2-6.0$ и $\text{pK}_2=7.6-7.92$. Рассчитаны кинетические характеристики процесса сорбции на ГДТ, и установлено, что кинетика обмена лимитируется внутренней диффузией, скорость обменных процессов уменьшается с увеличением содержания коллоидного титана в золе. Изучена сорбционная способность ГДТ по отношению к катионам щелочных, щелочно-земельных, цветных и тяжелых металлов. Показано, что сорбционная способность ГДТ обусловлена как структурой (плотностью поперечного сшивания гелей и, следовательно, их пористостью), так и количеством кислотных активных центров. Рассчитана статическая обменная емкость для исследуемых катионов и количественные характеристики процесса сорбции. По значениям максимальной сорбционной емкости исследуемые катионы располагаются в ряд $\text{Sr}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Показано,

что ГДТ позволяет проводить глубокое извлечение лантаноидов из растворов выщелачивания фосфогипса, обеспечивает эффективную очистку воды от катионов жесткости и поливалентных металлов, а также может успешно применяться для удаления ионов Cr(III) и Cr(VI) из стоков кожевенных производств.

7. Предложен и исследован фосфорнокислотный способ разложения сфенового концентрата. Показано, что механизм разложения сфена ортофосфорной кислотой заключается в выщелачивании иона кальция в жидкую фазу, сопровождающемся нарушением структурного порядка зерна минерала и активацией титана(IV) с образованием фосфата титана состава $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По мере разрушения кристаллической структуры минерала кремний образует самостоятельную фазу в виде аморфного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Доказано, что образование фосфата титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает через промежуточную метастабильную фазу состава $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая сохраняется в течение 2 ч при разложении сфена 40-60%-й H_3PO_4 . Выбраны оптимальные параметры процесса разложения сфенового концентрата, позволяющие получить титанофосфатную композицию, обладающую ионообменными свойствами. При использовании на разложение сфена ортофосфорной кислоты концентрации 50-60% сорбционная емкость конечного продукта составляет 1.5-1.6 мг-экв/г по Cs^+ . Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков фосфата кальция состава $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (преципитат), используемого в качестве минерального удобрения.

8. Проведены опытно-промышленные испытания технологии композиционного сорбента на основе фосфата титана и проверка его сорбционных и технических свойств при очистке ЖРО ФГУП "Атомфлот". Акты испытаний показали высокую эффективность разработанного сорбента. Получены и обработаны данные для включения в технологический регламент. Ориентировочная технико-экономическая оценка производства сорбента из сфенового концентрата с его привязкой к установке по получению титанового дубителя показала, что её рентабельность увеличится в среднем на 1.64%.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Монографии

1. Николаев А.И. Титан и его соединения: ресурсы, технологии, рынки, перспективы / А.И. Николаев, Ф.Д. Ларичкин, Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** и др. – Апатиты: КНЦ РАН, 2011. – 152 с.

2. Герасимова Л.Г. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**. – М.: ЛКМ-Пресс, 2011. – 88 с.

3. Герасимова Л.Г. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, А.И. Николаев. – М.: ЛКМ-Пресс, 2014. – 232 с.

Статьи

1. Герасимова Л.Г. Изучение состава твердых фаз, выделенных из сернокислых растворов титана под воздействием фосфорной кислоты / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т.74, № 11. – С.1734-1736.

2. **Маслова М.В.** Сернокислотное вскрытие сфенового концентрата в присутствии гидроксида алюминия / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова // Хим. технология. – 2002. – № 6. – С.24-29.

3. Герасимова Л.Г. Получение титаносиликатной пигментной композиции оболочкового строения / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко, А.Т. Беляевский // Хим. технология. – 2002. – № 11. – С.26-29.

4. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из техногенных отходов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Строит. материалы. – 2002. – №4. – С.32-34.

5. Герасимова Л.Г. Изучение условий осаждения фосфатов титана и железа (III) из сернокислых растворов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т.76, № 11. – С.1906-1908.

6. Герасимова Л.Г. Получение минеральных пигментов из сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, И.В. Лазарева, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – №2-3. – С.3-9.

7. Герасимова Л.Г. Технология универсального композиционного материала на основе фосфата титана / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко, А.Т. Беляевский // Хим. технология. – 2004. – № 2. – С.13-17.

8. **Маслова М.В.** Утилизация минеральных отходов горно-обогатительного комплекса / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Горно-информ. бюл. – 2004. – № 6. – С.253-255.

9. Герасимова Л.Г. Декоративные наполнители для строительных материалов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Строит. материалы. – 2004. – №1. – С.27-29.

10. Герасимова Л.Г. Титанофосфатные сорбенты для очистки жидких стоков от радиоактивных, цветных и тяжелых элементов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Н.Н. Кобгунов-Корсаков // Цв. металлы. – 2005. – № 3. – С.87-91.

11. Герасимова Л.Г. Использование сфенового концентрата для получения сорбентов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, И.В. Лазарева, В.А. Матвеев // Обогащение руд. – 2005. – № 4. – С.31-34.

12. Герасимова Л.Г. Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатитонепелиновых руд / Л.Г. Герасимова, Д.В. Майоров, **М.В. Маслова**, В.А. Матвеев, В.М. Щербаков // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 2. – С.39-41.

13. **Маслова М.В.** Изучение условий разложения титанита фосфорной кислотой / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, А.Т. Беляевский, С.П. Шишкин // Хим. технология. – 2005. – № 1. – С. 37-40.

14. Герасимова Л.Г. Модифицирование титансодержащего минерального пигмента / Л.Г. Герасимова, И.В. Лазарева, **М.В. Маслова**// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 3. – С.12-15.

15. **Маслова М.В.** Изучение состава твердых фаз, выделенных под воздействием фосфорной кислоты / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 10. – С.1585-1590.

16. **Маслова М.В.** Изучение состава ионообменных материалов на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, А.С. Чугунов // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 11. – С.1813-1817.

17. **Маслова М.В.** Синтез и применение ионообменных материалов на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, А.С. Чугунов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6, В.6, ч.2. – С.1006-1011.

18. Герасимова Л.Г. Изучение гидролиза титана (IV) в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при получении титаносиликатного пигмента / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, **М.В. Маслова** // Хим. технология. – 2006. – №7. – С.33-37.

19. Лазарева И.В. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты / И.В. Лазарева, Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 1. – С.18-21.

20. **Маслова М.В.** Исследование сорбционных свойств композиционного материала на основе фосфата титана по отношению к ионам цветных металлов / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т.81, № 1. – С.35-40.

21. **Maslova M.V.** Synthesis, characterization and sorption properties of amorphous titanium phosphate and silica-modified titanium phosphates / M.V. Maslova, D. Rusanova, O. Antzutkin, L.G. Gerasimova // Inorganic Chem. – 2008. – V.47, No 23. – P.11351-11360.

22. **Маслова М.В.** Изучение химической устойчивости ионита на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Хим. технология. – 2008. – № 7. – С.307-311.

23. Герасимова Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Е.С. Щукина // Хим. технология. – 2008. – № 6. – С.241-246.

24. **Маслова М.В.** Изучение сорбции Cs^+ и Sr^{2+} ионитом на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т.81, № 5. – С.736-740.

25. **Maslova M.V.** Formation of titanium phosphate composites during phosphoric acid decomposition of natural sphene / M.V. Maslova, D. Rusanova, O. Antzutkin, L.G. Gerasimova // J. Solid State Chem. – 2008. – V.181. – P.3357-3365.

26. Герасимова Л.Г. Получение титансодержащих продуктов при солянокислотной переработке сфена и перовскита / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Е.С. Щукина // Хим. технология. – 2009. – №11. – С.20-23.

27. Герасимова Л.Г. Ионообменные материалы для очистки стоков от радионуклидов, цветных тяжёлых металлов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2009. – № 4. – С.76-79.

28. Герасимова Л.Г. Роль механоактивации при получении минерального пигмента-наполнителя из титанита / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Е.С. Щукина // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т.83, № 12. – С.1953-1959.

29. Герасимова Л.Г. Обезвреживание сточных вод, содержащих цветные тяжелые элементы и радионуклиды с использованием сорбента на основе фосфата титана / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, А.И. Николаев // Цв. металлы. – 2011. – № 10. – С.59-64.

30. **Маслова М.В.** Деструкция фосфата титана при его водной обработке / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина // Хим. технология. – 2011. – № 1. – С.1-7.

31. **Маслова М.В.** Влияние химического модифицирования на структуру и сорбционные свойства фосфатов титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т.84, № 1. – С.3-9.

32. **Маслова М.В.** Функциональная роль аморфного кремнезема в составе композиционного титанофосфатного сорбента / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко // Физика и химия стекла. – 2011. – Т.37, № 1. – С.90-98.

33. Gerasimova L.G. Utilization of the industrial wastes into pigments fillers. / L.G. Gerasimova, **M.V. Maslova** // International analytical (alitinform) – cement, concrete, dry mixtures. – 2011. – № 2 (19). – P.106-112.

34. Николаев А.И. Ионообменные материалы для очистки сточных вод от цветных тяжёлых металлов и радионуклидов // А.И. Николаев, **М.В. Маслова**, Л.Г. Герасимова // Титан. – 2012. – № 1. – С.33-41.

35. **Maslova M.V.** Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties / M.V. Maslova, D. Rusanova, V. Naydenov, O. Antzutkin, L.G. Gerasimova // J. Non-Crystalline Solids. – 2012. – V.358. – P.2943-2950.

36. Чугунов А.С. Эксплуатационные особенности освоенных к промышленному выпуску сорбентов на основе фосфата титана в системах очистки ЖРО / А.С. Чугунов, **М.В. Маслова**, Л.Г. Герасимова // Радиохимия. – 2012. – № 6. – С.534-541.

37. Герасимова Л.Г. Поведение растворов сульфата титана (IV) в гидротермических условиях / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Журн. неорганич. химии. – 2012. – Т.57, № 3. – С.1-7.

38. **Маслова М.В.** Кислотно-основные и сорбционные свойства аморфного фосфата титана / М.В. Маслова, А.С. Чугунов, Л.Г. Герасимова, Н.В. Коновалова // Радиохимия. – 2013. – № 4. – С.323-328.

39. Gerasimova L.G. Recovery of technogenous wastes in the production of pigments and fillers / L.G. Gerasimova, **M.V. Maslova** // J. intern. scientific publications: Materials, Methods, Technologies. – 2013. – V.7, Pt 1. – P.225-234.

40. Герасимова Л.Г. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, А.И. Николаев // Физика и химия стекла. – 2013. – Т.39, № 5. – С.846-855.

41. **Маслова М.В.** Влияние кремниевой кислоты на состав и свойства материала на основе композиционного фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Коновалова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т.40, № 2. – С.309-317.

42. Герасимова Л.Г. Получение титанового дубителя из гидроксида титана(IV) / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Е.С. Щукина // Хим. технология. – 2014. – № 4. – С.206-210.

43. Николаев А.И. Обезвреживание радиоактивных и токсичных объектов с использованием сорбентов, полученных из техногенных отходов ОАО "Апатит" / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Вестник Кольского науч. центра РАН. – 2014. – № 2. – С.91-100.

44. **Маслова М.В.** К вопросу получения сорбента на основе гидратированного гидрооксооксититана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, А.И. Князева // Вестник МГТУ. – 2014. – Т.17, № 1. – С.61-66.

45. **Маслова М.В.** Синтез сорбента на основе гидратированного гидрооксооксититана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, А.И. Князева // Журн. неорганич. химии. – 2015. – Т.60, № 4. – С.1-7.

46. **Маслова М.В.** Влияние NH_4^+ иона на состав и сорбционные свойства фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Хим. технология. – 2015. – № 5. – С.266-272.

47. **Маслова М.В.** Влияние условий синтеза на состав и свойства формирующейся фазы фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Перспективные материалы. – 2015. – № 7. – С.72-83.

48. **Maslova M.V.** Treatment of apatite nepheline ore waste enrichment waste / M.V. Maslova, L.G.Gerasimova, A.I. Nikolaev// Modern Applied Sci. – 2015. –V.9. – P.81-92.

Патенты

1. Пат. 2096331 Российская Федерация, МКП C01 G23/00 C09C1/36. Способ переработки сфенового концентрата / **Маслова М.В.**, Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я., Рыбакова Т.Т., Сафонова Л.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 96113664/25; заявл. 26.06.1996; опубл. 20.11.1997, Бюл. № 32.

2. Пат. 2179528 Российская Федерация, МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата / **Маслова М.В.**, Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Жданова Н.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2000117888/12; заявл. 05.07.2000; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.

3. Пат. 2207980 Российская Федерация, МКП C01 G 23/00. Способ переработки титансодержащего концентрата / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Матвеев В.А., Охрименко Р.Ф., Лазарева И.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2001133656/12; заявл. 10.12.2001; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19.

4. Пат. 2228907 Российская Федерация, МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата / **Маслова М.В.**, Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Матвеев В.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2002122480/15; заявл. 29.10.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 14.

5. Пат. 2235685 Российская Федерация, МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Матвеев В.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2003114799/12; заявл. 19.05.2003; опубл. 10.09.2004, Бюл. № 25.

6. Пат. 2323881 Российская Федерация, МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Николаев А.И., Охрименко Р.Ф.; Ин-т химии и технологии редких элементов и

минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2006123304/15; заявл. 29.06.2006; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13.

7. Пат. 2367605 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 22 В 3/08. Способ переработки титансодержащего концентрата / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Калинин В.Т., Алексеев А.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2008112356/15; заявл. 31.03.2008; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 26.

8. Пат. 2394768 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 09 С 1/00, С 22 В 3/08. Способ переработки сфенового концентрата / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Николаев А.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2009100535/15; заявл. 11.01.2009, опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.

9. Пат. 2415812 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/047 (2006.01). Способ получения диоксида титана / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., **Маслова М.В.**; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2009141149/15; заявл. 06.11.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10.

10. Пат. 2445270 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 09 С 1/36 (2006.01). Способ получения титансодержащего продукта / Герасимова Л.Г., **Маслова М.В.**, Мотина Н.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. – № 2010144575/05, заявл. 29.10.2010, опубл. 20.03.2012, Бюл. № 8.

Автореферат

Маслова Марина Валентиновна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ
ИЗ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 03.06.2015

Формат бумаги 60х84 1/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic

Усл. печ. л. 5.0. Заказ № 21. Тираж 100 экз.

Российская Академия Наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр Российской академии наук
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14