ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Маслова Марина Валентиновна

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

Специальность 05.17.01 – «Технология неорганических веществ»

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук
Л.Г. Герасимова

Апатиты – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение…… 6

1 Современное состояние и перспективы комплексного использования апатит-нефелиновых руд…… 16

2 Научно-технологические основы сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением титансодержащего прекурсора…… 26

2.1. Влияние способов измельчения сфена на поверхностные свойства его частиц……... 26

2.2. Изучение условий сернокислотного разложения сфенового концентрата …… 35

2.3. Утилизация кальций-силикатного остатка (отхода) сернокислотной технологии сфенового концентрата…… 45

2.4. Исследование по получению функциональных материалов из титансодержащего прекурсора…… 50

3 Научные и технологические аспекты сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением титанофосфатных сорбционных материалов…… 58

3.1. Научное обоснование синтеза фосфатов титана…… 58

3.1.1. Поведение титана(IV) в сульфатных растворах….. 58

3.1.2. Особенности синтеза фосфатов титана……. 61

3.2. Физико-химическое обоснование синтеза титансодержащего прекурсора из растворов сульфата титана(IV)…….. 68

3.2.1. Влияние концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав и свойства формирующейся фазы фосфата титана……... 69

3.2.2. Изучение фазообразования в системе TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O……. 81

3.3. Исследование технологии получения фосфата титана из сернокислых титансодержащих растворов…… 98

3.3.1. Влияние железа(III) на состав фосфата титана……. 98

3.3.2. Изучение деструкции фосфата титана при его водной обработке……. 104

3.3.3. Влияние солевой обработки фосфата титана на его структуру и сорбционные свойства……. 112

3.3.4. Изучение химической устойчивости фосфата титана…… 121

3.4. Использование аммоний сульфата оксотитана (СТА) для получения сорбента……... 127

4 Научные и технологические аспекты получения

композиционного кремнийсодержащего фосфата титана при сернокислотной переработке сфенового концентрата……. 134
4.1. Влияние расхода кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана…….. 135
4.2. Влияние природы кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана…….. 140
4.3. Изучение фазообразования в системе TiO_2-H_2SO_4-SiO_2-H_3PO_4-H_2O…….. 147
5 Физико-химические исследования сорбционных свойств продуктов на основе фосфата титана и технические решения в области их использования……... 155
5.1. Исследование возможности использования фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки ЖРО…….. 155
5.1.1. Неорганические сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред……. 155
5.1.2. Физико-химическое изучение ионообменных свойств сорбентов на основе фосфата титана по отношению к катионам, входящим в состав ЖРО... 164
5.1.3. Эксплуатационные особенности опытных образцов фосфата титана и композиционного сорбента на его основе в процессах очистки ЖРО 178
5.2. Использование фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки от катионов тяжелых и цветных металлов…….. 191
5.2.1. Физико-химическое изучение ионообменных свойств кремнийсодержащего фосфата титана по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов …….. 193
5.2.2. Использование титанофосфатных сорбентов для очистки промышленных сточных вод…….. 206
5.2.3. Извлечение РЗЭ из технологических растворов…. 211
6 Исследования по получению сорбентов на основе гидратированного диоксида титана из растворов сульфата титана(IV)…….. 217
6.1. Состав и строение гидратированного диоксида титана….. 217
6.2. Получение гидратированного диоксида титана из растворов сульфата титана(IV)…… 220
6.3. Изучение условий синтеза сферогранулированного гидратированного диоксида титана…… 232
7 Изучение ионообменных свойств сорбента на основе гидратированного диоксида титана и его применение для очистки технологических стоков…… 248
7.1. Физико-химическое изучение ионообменных свойств

гидратированного диоксида титана……... 249
7.2. Физико-химическое изучение ионообменных свойств гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цезия и стронция……. 256
7.3. Физико-химическое изучение ионообменных свойств гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов…… 260
7.4. Применение гидратированного диоксида титана для очистки промышленных сточных вод……. 266
8 Исследования по получению титанофосфатных сорбционных материалов при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата……... 273
8.1. Изучение условий разложения сфена ортофосфорной кислотой 273
8.2. Изучение состава фаз, выделенных при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата …… 282
8.3. Ионообменные свойства титанофосфатных композиций, полученных при разложении сфена ортофосфорной кислотой… 291
8.4. Исследования по выделению кальция из фосфорнокислых растворов…… 294
9 Опытно-промышленные испытания сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением композиционного сорбента на основе фосфата титана и его применение на реальных объектах…… 298
9.1. Подготовка и проведение опытно-промышленных испытаний 298
9.2. Основные данные для технологического регламента……. 306
9.2.1. Материальный баланс……. 306
9.2.2. Технологическая схема получения композиционного сорбента…….. 310
9.3. Данные для ориентировочного расчета экономической эффективности производства ТФС-сорбента……. 311
9.4. Опытно-промышленные испытания опытной партии сорбента 313
Список основных публикаций по теме диссертации…… 316
Основные выводы…….. 323
Список использованных источников……. 327
Приложения…….. 363

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СТА – аммоний сульфат оксотитана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$

СТМ – титанилсульфат моногидрат $TiOSO_4 \cdot H_2O$

ГДТ – гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot nH_2O$

АНР – апатито-нефелиновые руды

TiP – фосфат титана

TiPSi – композиционный фосфат титана

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

СОЕ – статическая обменная емкость

ОПУ – опытно-промышленная установка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Вопросы утилизации минеральных и техногенных отходов являются актуальными во всем мире. Растущий объем добычи и переработки минерального сырья приводит к увеличению отходов, порождает экологические проблемы, особенно серьезные для северных регионов.

В последние годы широкую поддержку получила концепции устойчивого экономического развития. Новая стратегия базируется в первую очередь на требовании сохранения окружающей среды за счет внедрения в производство малоотходной технологии, резкого сокращения вредных выбросов, широкого применения на практике эффективных методов очистки сточных вод, газовых выбросов, переработки отходов. Использование природных ресурсов должно быть предельно рациональным и эффективно сочетаться с экономикой природопользования.

Целесообразность вовлечения отходов производства в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья доказано многолетней практикой во многих странах.

Мурманская область – один из регионов России, где интенсивно функционируют несколько горно-промышленных предприятий, производя минеральную и синтетическую продукцию и сбрасывая в отвалы огромное количество отходов. Так, одно из крупнейших предприятий области АО «Апатит», занимается добычей и обогащением апатит-нефелиновых руд. Однако до настоящего времени при обогащении из них извлекаются только апатит и частично (до 15% возможного) нефелин, ежегодно пополняет свои хвостохранилища, в которых скопилось до 1 млрд.т отходов, новыми порциями в десятки млн.т. При этом в составе сбросов сосредоточены такие ценные минеральные компоненты, как нефелин, сфен, титаномагнетит. В частности, минерал сфен ($CaTiSiO_5$) это едва ли не единственное в настоящее время в России титановое сырье, которое можно получать в значительном количестве из текущих техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд на действующем предприятии. Однако низкое содержание в 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 титансодержащие сорбенты (фосфаты или 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 диоксид 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 его получения, 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 широкого применения на практике из-за использования дорогих металлорганических соединений и сложного аппаратурного оформления. Все это делает необходимым поиск и разработку новых эффективных методов синтеза оксигидроксида 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 фосфат 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 титаносодержащие композиции с активным наполнителем.

Важность организации производства таких сорбционных материалов очевидна, в частности, для Мурманского региона с неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а также низкой степенью очистки сточных вод горно-перерабатывающих и химических предприятий области. Если учесть, что стоимость произведенной продукции из предлагаемых техногенных отходов может быть значительно ниже 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 свойствами и высокими сорбционными характеристиками является актуальной научной и практической задачей.

Для решения данной задачи необходимо изучение кислотного разложения сфенового концентрата с получением устойчивого титансодержащего прекурсора и физико-химическое обоснование процессов синтеза таких материалов, особенностей механизма формирования титансодержащих фаз в сложных многокомпонентных системах, изучения состава и свойств синтезированных продуктов.

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 TiO_2-(SiO_2)-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O 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 титано-фосфатных материалов, обладающих сорбционными свойствами, при взаимодействии сфенового концентрата с фосфорной кислотой.

6. Изучение ионообменных свойств синтезированных титансодержащих 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 титансодержащих сорбционных материалов.

Показано, что раствор сульфата титана(IV) с высокой концентрацией мономерных негидролизованных 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 TiO_2-(SiO_2)-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O разработаны физико-химические основы синтеза аморфных

титансодержащих 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 $Ti(OH)_{1.2}(H_2PO_4)_{0.2}(HPO_4)_{1.3}\cdot 0.2SiO_2\cdot 2.5H_2O$. 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 $Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$. Полимерные формы титана(IV), представляющие собой оксо(гидроксо)комплексы, осаждаются в виде $Ti(OH)_{4-2x}(HPO_4)_x\cdot H_2O$. 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 (ГДТ) из титановых солей - сульфата оксотитана $TiOSO_4\cdot H_2O$ (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 $Ti(H_2PO_4)(PO_4)\cdot H_2O$, которая постепенно преобразуется в стабильную фазу фосфата титана $Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$. 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», Ленинградская АЭС, а также технологических стоков, содержащих тяжелые и цветные металлы, на объектах горно-промышленной 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 золей титана(IV) без использования дорогих металлорганических 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 (ИК, РФА, ЯМР, ТГА, ДТА, 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 TiO_2-(SiO_2)-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O. 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 фосфорной 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 (С-Пб, 2000); Новые достижения в химии и технологии материалов (С-Пб, 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 (С-Пб, 2007); Международный симпозиум по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008, 2009, 2010); Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов (Петрозаводск, 2008); Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции (С-Пб, 2009, 2013); Keele meeting on Aluminium (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); Наукоемкие химические технологии (Суздаль, 2010); Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем (С-Пб, 2010, Суздаль, 2014); Minerals as advanced materials (Кировск, 2010, 2011); Наукоемкие химические технологии (Иваново-Суздаль, 2010); Иониты (Воронеж, 2011); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Ecology and safety (Болгария, 2011, 2012, 2013); Materials, methods, technologies (Болгария, 2011, 2012, 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) (С-Пб, 2014); Applied Mineralogy & Advanced Materials (Италия, 2015); Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности (Клязьма, 2015); Комплексные технологии обращения с ЖРО завершенного 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 (г. Москва) и Сандийской национальной лабораторией (г. 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».

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

Кольский полуостров является крупнейшей минерально-сырьевой базой России. Здесь открыты месторождения железных, медно-никелевых и редкометалльных руд, слюдяного сырья и многих других полезных ископаемых. Характерной особенностью большинства рудных месторождений является их комплексный состав. Особое место в этом ряду занимают Хибинские месторождения апатит-нефелиновых руд, которые помимо фосфора и алюминия содержат промышленные запасы щелочных металлов, титана, редких и редкоземельных элементов. Как правило, полезные компоненты входят в состав одного и того же минерала, и могут быть выделены в результате глубокой химической переработки. Реализация этой задачи требует решения целого комплекса фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с получением новых материалов и соединений, необходимых для развития передовых отраслей народного хозяйства.

Апатит-нефелиновые руды (АНР) Хибинских месторождений уникальны, как по запасам фосфорсодержащего сырья, так и по запасам сопутствующих компонентов в породообразующих минералах, прежде всего – апатите, нефелине, сфене и титаномагнетите (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Минералогический состав апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений

Минерал	Содержание, %
Нефелин $(NaK)_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$	40.6-42.2
Апатит $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$	33.7-35
Эгирин $NaFe[SiO_6]$	8.7-9.5
Полевые шпаты $NaKAlSi_3O_8$	5.0-5.9
Сфен $CaTiSiO_5$	2.4-2.9
Титаномагнетит $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot TiO_2$	1.1-1.2
Гидрослюды	0.5-0.7
Ильменит Fe_2TiO_5	0.1-0.2
Липедомелан	0.1-0.2

Многолетний опыт работы АО «Апатит» по производству апатитового и небольшой части нефелинового концентратов говорит в пользу комплексной переработки руд. Это находится в соответствии с международной концепцией устойчивого развития, которая рассматривает в качестве основополагающих принципов – принцип рационального использования невозобновляемых сырьевых ресурсов и поиск альтернативных источников сырья.

Разработанные схемы АНР позволяют получать концентраты основных минералов [1]. Однако потребность в нефелиновом, титанмагнетитовом, сфеновом и эгириновом концентратах на сегодняшний день несопоставима с возможными масштабами их производства, привязанными к объемам выпуска апатитового концентрата.

Ухудшение условий добычи и качества АНР, а также сокращение запасов богатых апатитовых руд снижают экономическую эффективность переработки АНР и требуют перехода к более углубленной ее переработке. С развитием рыночной экономики возникают благоприятные условия для реализации комплексных схем переработки сырья, что позволит предприятию повысить конкурентноспособность за счет более полной утилизации сырья и улучшить экономику за счет выпуска новой перспективной продукции.

В настоящее время на апатит-нефелиновые обогатительные фабрики поступает руда следующего состава: апатит – 30-40%, нефелин – 35-45%, эгирин – 8-12%, сфен – 2.5-4%, титаномагнетит – 1-1.5%, полевой шпат – 3-9%. Реально из руды производится апатитовый и частично нефелиновый концентраты, а также периодически нарабатываются опытно-промышленные партии сфенового, эгиринового и титаномагнетитового концентратов [2].

В результате многолетнего опыта обогащения различных типов АНР на АО «Апатит» разработана оптимальная схема обогащения (рисунок 1.1), предусматривающая три стадии дробления и стадию измельчения в замкнутом цикле с классификацией [3]. Схема производства апатитового концентрата включает цикл апатитовой флотации и три стадии перечистки с заворотом промпродуктов в голову предыдущей операции.

Камерный продукт апатитовой флотации направляется на производство нефелинового концентрата. После операции классификации и доизмельчения он направляется на магнитную сепарацию, где выделяется черновой титаномагнетитовый концентрат. По причине отсутствия сбыта, последний,

в настоящее время направляется в отвальные хвосты. Немагнитный продукт направляется на флотацию, камерный продукт которой является нефелиновым концентратом.

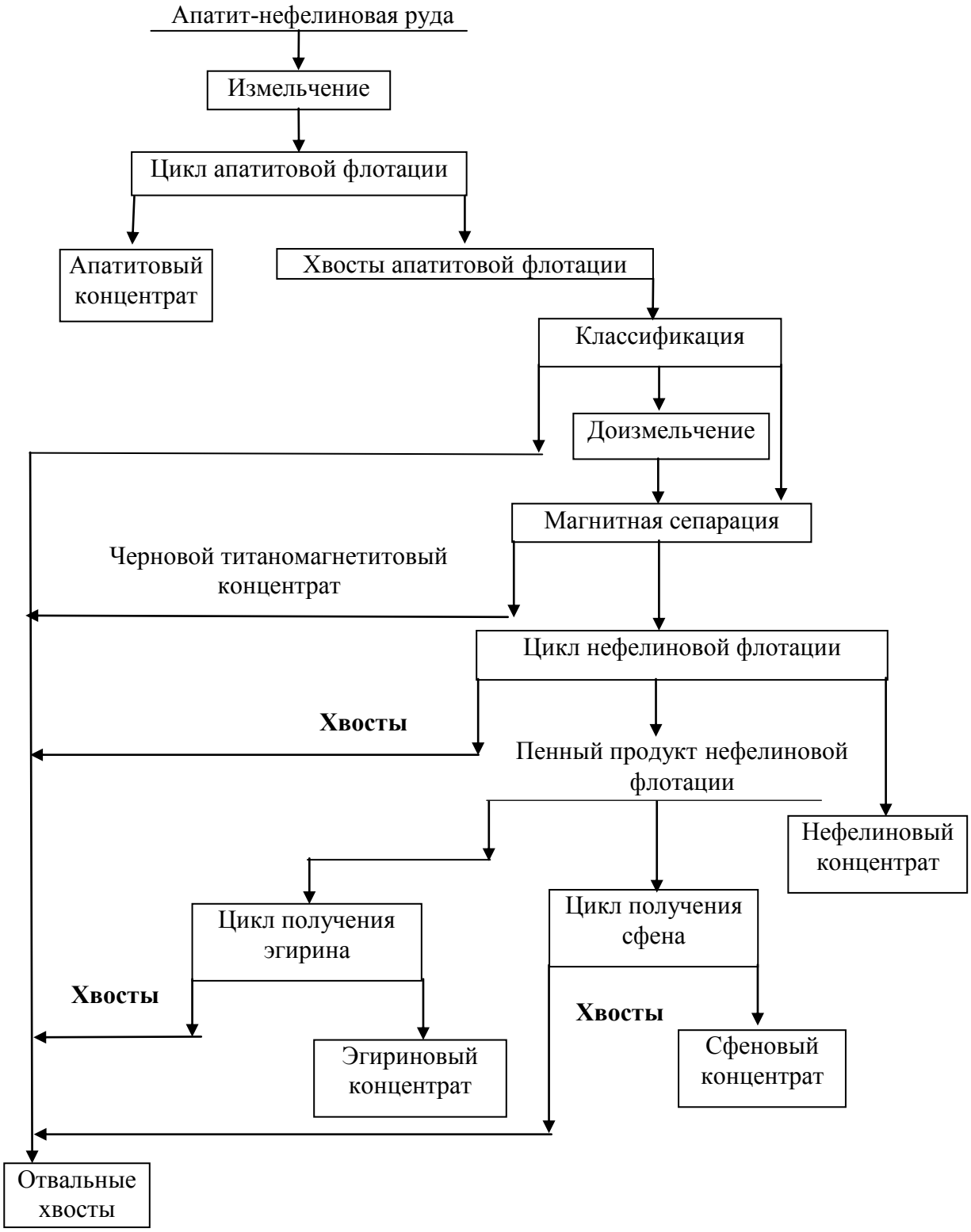


Рисунок 1.1 – Схема производства концентратов на АО «Апатит»

На сегодняшний день масштабы переработки руды определяются, главным образом, устойчивыми потребностями в апатитовом концентрате (около 8.5 млн.т/год). АО «Апатит» заинтересовано в выпуске большего объёма, чем сейчас, нефелинового, сфенового, титаномагнетитового и эгиринового концентратов, но крупномасштабных потребителей под это увеличение нет.

Сфеновый концентрат – это едва ли не единственное в России титансодержащее сырье, производство которого можно организовать из техногенных отходов обогащения АНР без значительных капитальных вложений. Однако перерабатывать сфеновый концентрат с получением широко известного пигментного диоксида титана не рентабельно из-за невысокого содержания в нем основного компонента по сравнению, например, с традиционным ильменитовым концентратом.

Использовать сфен для получения другой дефицитной и дорогостоящей титансодержащей продукции, потребление которой в передовых отраслях техники в последние годы значительно выросло, а производство её в России отсутствует, весьма актуально и может быть экономически выгодно. Кроме того, переработка заметного количества текущих отходов может положительно сказаться на экологической обстановке региона. По экспертным оценкам потребности в сфеновом концентрате только для сварочных электродов могут достигать не менее 6 тыс.т/год с увеличением до 18 тыс.т/год через 5 лет. Ещё большие потребности в сфене просчитываются для производства пигментов (более 25 тыс.т/год). На основе сфена возможно получение титанофосфатных сорбентов и дубителей.

Задача получения качественного сфенового концентрата с высоким извлечением сфена является сложной ввиду отсутствия контрастных свойств у данного минерала.

Наиболее высокое извлечение сфена в концентрат из пенного продукта нефелинового цеха флотационным способом достигается по технологии института Механобр (извлечение 55.2% при содержании диоксида титана в концентрате – 26%). Расчетное содержание диоксида титана в минерале сфен составляет ~40%. В качестве реагента-собирателя использовали дорогой и дефицитный купферон и проводили последующую обработку флотационного концентрата посредством мокрой электромагнитной сепарации [4]. Данная схема предусматривала два цикла магнитной

сепарации пенного продукта нефелиновой флотации в слабом и сильном магнитном поле, флотацию апатита и шесть стадий перечистки продукта сфеновой флотации (рисунок 1.2).

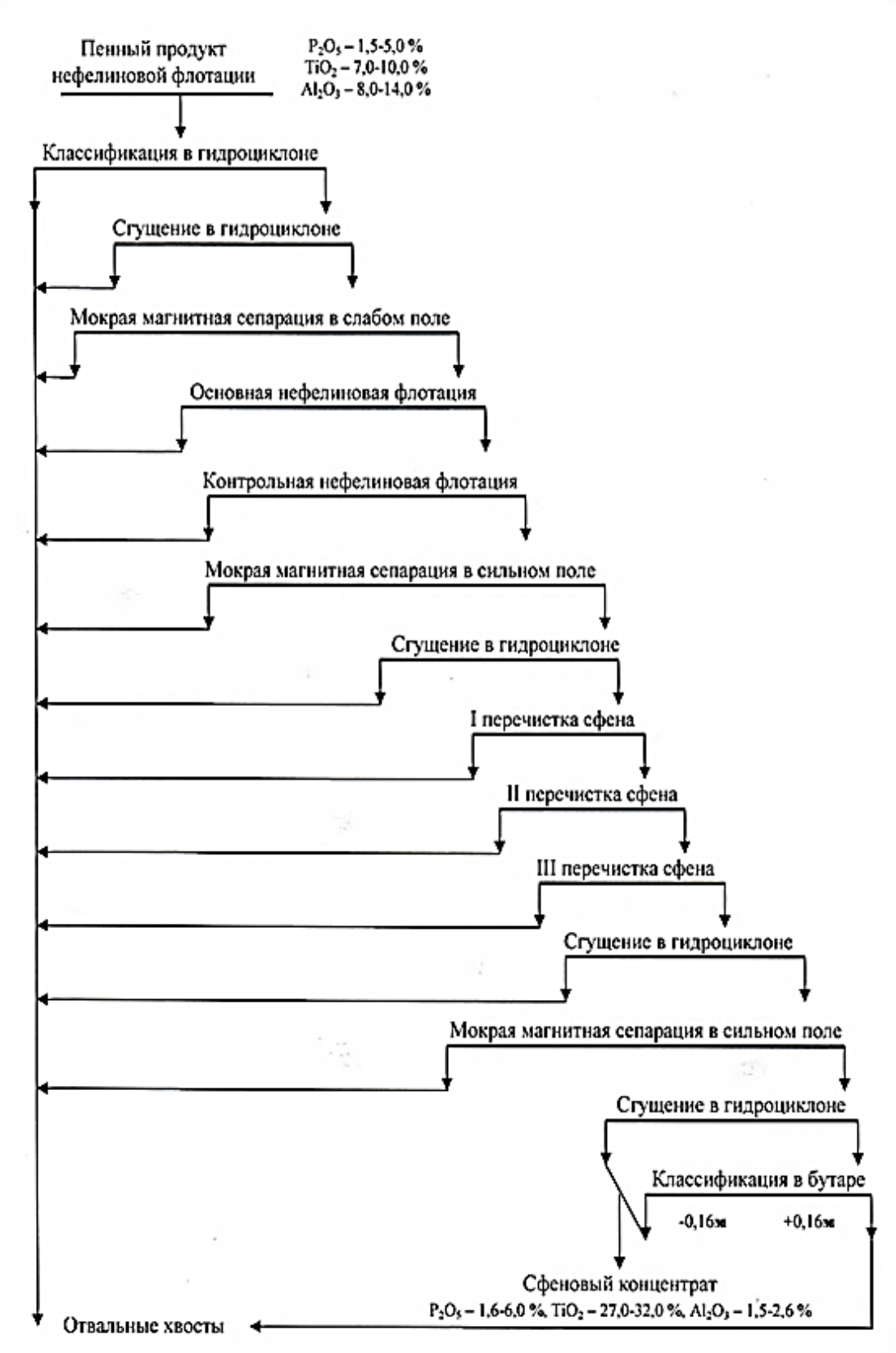


Рисунок 1.2 – Схема флотационного получения сфенового концентрата

В результате получали сфеновый концентрат с содержанием 28% TiO_2 и 4-5% P_2O_5. При этом извлечение полезного компонента не превышало 10%. Извлечение TiO_2 на операции флотации было на уровне 20%. Большинство предложенных вариантов усовершенствованной комплексной схемы обогащения и выделения сфенового концентрата сводится к выбору реагентного режима обратной флотации нефелина и методов разделения коллективного концентрата темноцветных минералов на сфеновый, титаномагнетитовый и эгириновый концентраты. Нестабильность качества пенного продукта не позволяет получать воспроизводимые результаты по составу конечных продуктов. Схемы получения сфенового концентрата с применением высокочастотной отсадки или винтовых сепараторов были признаны не перспективными ввиду того, что минералы, содержащиеся в хвостах апатитовой флотации, имеют практически одинаковую крупность и незначительно отличаются по плотности, за исключением титаномагнетита.

Поиск рынка сбыта выявил потребность в обесфосфоренном сфеновом концентрате. В частности, для переработки сфенового концентрата на пигменты сернокислотным способом необходима его предварительная очистка от примесей апатита и нефелина. При применении сфенового концентрата в качестве сварочных материалов содержание P_2O_5 не должно превышать 0.1% [5]. Обогатительными методами такого низкого содержания P_2O_5 достичь не удалось. Применение химической очистки снижало общий выход сфенового концентрата ещё на 20%.

С целью увеличения выхода сфена в концентрат, уменьшения его себестоимости и попутного получения эгиринового концентрата в настоящее время на ОПУ «Пигмент» реализована перспективная обогатительно-гидрометаллургическая технология (рисунок 1.3) [6].

Задача снижения содержания оксида фосфора решена за счет разной растворимости минералов в серной кислоте. Суть ее состоит в отказе от применения флотации сфена и получении химически очищенных сфенового (для сварочных электродов) и эгиринового концентратов.

На переработку поступает пенный продукт нефелиновой флотации следующего состава, мас.%: апатит – 2.5-8, нефелин – 28.0-42.0, эгирин – 25.0-42.3, сфен – 11.0-21.0, титаномагнетит – 0.2-1.5, полевые шпаты – 1.5-4.5, гидрослюды – 0.1-0.6, лепидомелан – 0.1-0.7, ильменит – 0.1-1.7, перовскит – 0.2-0.4, лампрофилит – 0.2-1.1. По этой технологии для

получения сфенового концентрата применяется мокрая магнитная сепарация в слабом магнитном поле для удаления сильномагнитной составляющей пульпы пенного продукта нефелиновой флотации (титаномагнетита).

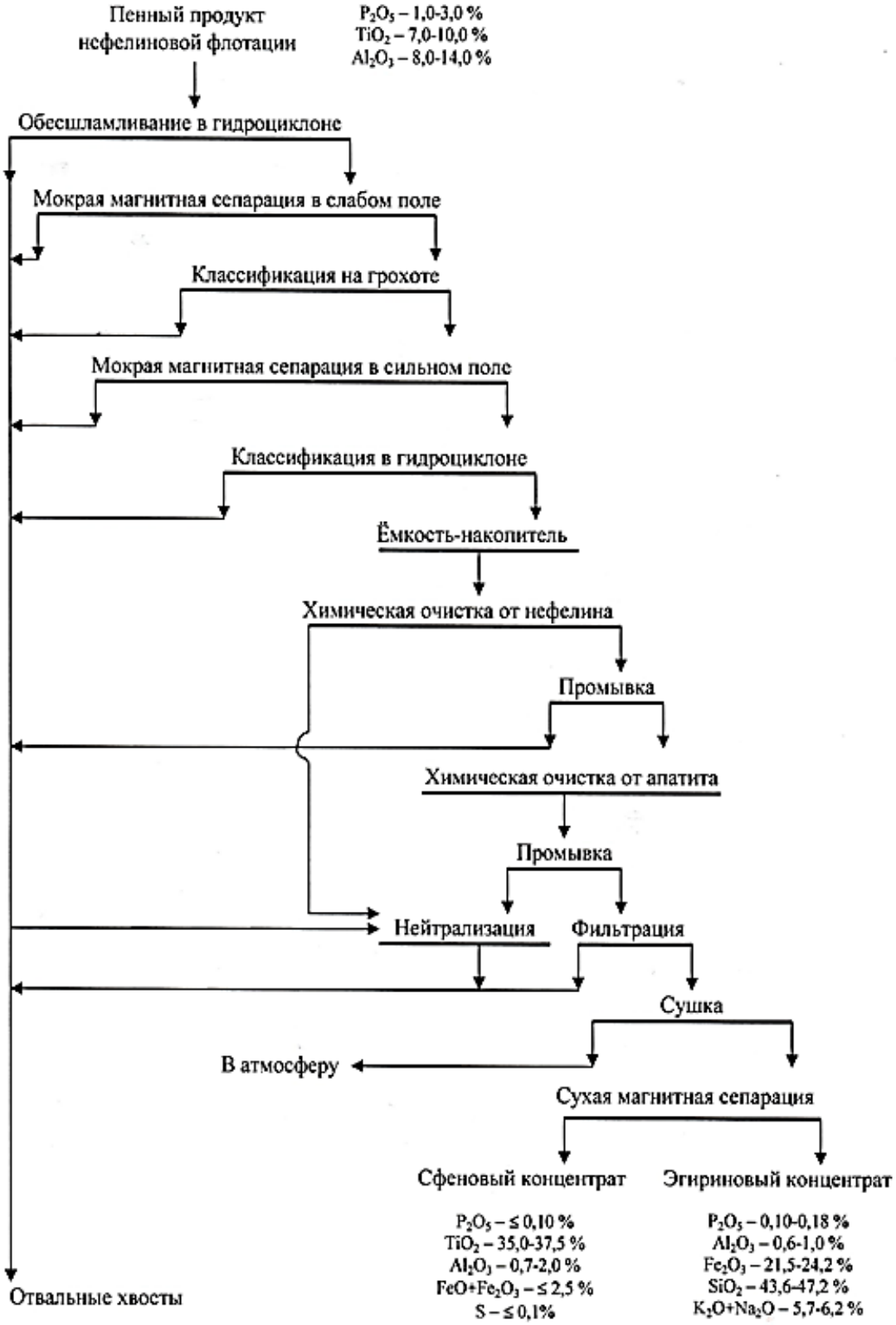


Рисунок 1.3 – Схема получения сфенового концентрата без применения флотации

Классификация на грохоте позволяет снизить в пульпе, поступающей на химическую очистку, общее содержание апатита и удалить его крупную фракцию. Мокрая магнитная сепарация в сильном поле используется для отделения основного количества слабомагнитных минералов. Химическая очистка от нефелина и апатита проводится разбавленной серной кислотой. Сухая магнитная сепарация позволяет окончательно разделить магнитную и немагнитную фракции с получением химически очищенных сфенового и эгиринового концентратов.

Для устранения влияния фактора нестабильного состава пенного продукта нефелиновой флотации, в технологическую цепочку была включена ёмкость-накопитель, позволяющая стабилизировать работу стадий химической очистки. Пески в непрерывном режиме нарабатываются в ёмкость-накопитель, откуда подаются на операцию химической очистки от нефелина и апатита осуществляемую в периодическом режиме, сухая магнитная сепарация происходит непрерывно. Общий выход TiO_2 увеличивается до 25%, извлечение TiO_2 от операций химической очистки составляет 70%. Химический и минеральный состав выделяемого концентрата представлен в таблице 1.2 [7].

Таблица 1.2 – Химический и минералогический состав сфенового концентрата

Компоненты	Массовая доля, %
TiO_2	35-37.5
P_2O_5	≤ 0.1
Al_2O_3	0.7-2.0
$FeO+Fe_2O_3$	≤ 2.5
S	≤ 0.1
Минералы	
Апатит	0.1-0.3
Нефелин	0.1-0.5
Эгирин	0.8-1.4
Сфен	86.0-92.5
Титаномагнетит	≤ 0.1
Полевые шпаты	1.0-5.5
Гидрослюды	0.1-0.7
Лепидомелан	≤ 0.1
Ильменит	≤ 0.1
Перовскит	1.0-5.0
Лампрофилит	0.1-0.8

Недостатком данной схемы, с точки зрения экологии, является образование кислых стоков. Для его устранения стоки нейтрализуются нефелином, содержащимся в пульпе пенного продукта нефелиновой флотации, без применения дополнительных реагентов. Схема, представленная на рисунке 1.3, прошла проверку в опытно-промышленном масштабе. По ней наработаны партии сфенового концентрата общей массой более 200 т.

К вопросу о выборе наиболее приемлемой технологии выделения и переработки сфена следует подходить с технологической, экономической и экологической точки зрения. Если учесть, что цена химически очищенного сфенового концентрата, получаемого по усовершенствованной технологии, несколько выше цены флотационного сфенового концентрата, то для повышения рентабельности всего производственного цикла, необходимо разрабатывать технологии переработки сфена с получением таких титансодержащих продуктов, рыночная цена которых сможет экономически оправдать затраты технологии его выделения из отходов обогащения АНР. В таблице 1.3 приведены данные, включающие перечень продукции, которую можно дополнительно получать из сфенового концентрата и продуктов их переработки на химической установке.

Таблица 1.3 – Продукция из сфенового концентрата

Материал	Сырье	Степень подготовки технологии	Цена
Материал для сварочных электродов	Сфен очищенный	Опытно-промышленные испытания	0.7-0.8 долл/кг
Пигмент атмосферо-стойкий	Ультра-измельчен-ный сфен	Опытно-промышленные испытания	1.2-1.4 долл/кг
Сорбент TiPSi	Сфен	Опытно-промышленные испытания	10-15 долл/кг
Сорбент ГДТ	Сфен	Укрупненные испытания	7-10 долл/кг
Сорбенты каркасные титаносиликатные	СТА	Укрупненные испытания	15-20 долл/кг
TiO_2 герметики, фотокатализаторы	СТА	Укрупненные испытания	5-10 долл/кг
Перламутровые пигменты	СТА	Промышленная технология	2-10 долл/кг

Возможность при незначительной корректировке необходимого оборудования проводить переориентацию на выпуск того или другого продукта позволит получать новые виды импортозамещающей продукции, необходимой для развития передовых отраслей промышленности.

Выполненный краткий обзор позволяет констатировать:

1. Для повышения экономической эффективности переработки апатит-нефелиновых руд требуется более полная утилизация сырья с вовлечением в переработку наиболее ценных минеральных составляющих руды.

2. Сфеновый концентрат, представляющий собой техногенный отход основного производства, может являться сырьем для получения ряда перспективных материалов, в т.ч. и сорбентов.

3. При рассмотрении различных схем извлечения сфена в концентрат показана перспективность обогатительно-гидрометаллургического способа, позволяющего получать концентрат с низким содержанием примесей, что значительно облегчает его дальнейшую переработку на титансодержащие продукты.

Глава 2. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕКУРСОРА

Основной задачей при разработке сернокислотной технологии сфенового концентрата является получение универсального титансодержащего прекурсора. Для её решения изучены следующие технологические операции:

- измельчение сфенового концентрата
- разложение сфенового концентрата при его взаимодействии с раствором серной кислоты
- утилизация твердых продуктов реакции.

2.1. Влияние способов измельчения сфена на поверхностные свойства его частиц

С целью повышения эффективности процесса сульфатизации была проверена возможность использования тонкоизмельченного сфена [8].

Известно, что измельчение минералов широко используется в химической технологии для инициирования их химического взаимодействия с кислотами и для получения стабильных гомогенных и гетерогенных смесей [9-13]. В промышленности измельчение проводится в аппаратах (измельчителях) различной конструкции и соответственно с различным воздействием на измельчаемый материал. Наиболее целесообразной считается классификация измельчителей по способу измельчения: раскалывающе-разламывающего действия, истирающе-раздавливающего действия, ударного действия, ударно-истирающего действия, коллоидного действия. В основу этой классификации положен главный способ, с помощью которого измельчается материал. Конечно же, при осуществлении главного способа не исключаются и другие. Подбор условий измельчения ведётся с учетом твердости материала и его исходной дисперсности.

При измельчении твёрдых тел происходит поглощение ими подводимой механической энергии и накопление её в потенциальной форме. Под действием внешних сил материал сначала претерпевает объёмное деформирование и только после этого при определённом механическом усилии он разрушается. Работу, необходимую для измельчения, можно

разделить на две составляющие, одна из которых расходуется на объёмное деформирование (U_1), а другая (U_2) – на образование новых поверхностей. Первая пропорциональна объёму тела $U_1 = к \cdot V$ (к – коэффициент пропорциональности, равный работе объёмного деформирования единицы объёма тела), а вторая работа пропорциональна увеличению поверхности $U_2 = \sigma \cdot \Delta S$ (σ – энергия образования единицы поверхности или поверхностное натяжение, ΔS – приращивание поверхности, или площадь образовавшейся поверхности). Полная работа равна $U = U_1 + U_2 = к \cdot V + \sigma \cdot \Delta S$, т.к. V пропорционально d^3, а S - d^2, то $U = d^2(к_1 d + к_2 \sigma)$, где d-размер частиц [14].

Из этой формулы следует, что при больших размерах частиц можно пренебречь работой образования поверхности и общая работа определяется, главным образом, работой упругого и пластического деформирования, которое характерно при дроблении материала. Чем мельче измельчаемый материал, тем лучше выполняется соотношение $U = к_2 \sigma d^2$, т.е. работа измельчения определяется, главным образом, работой образования новой поверхности.

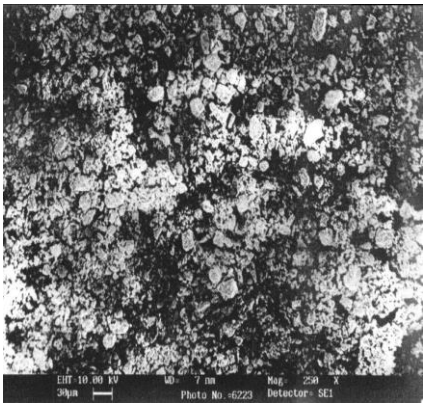
Изучению процесса измельчения минеральных концентратов и, в частности, сфена посвящено достаточно много работ. В них в основном освещаются научные аспекты механохимической активации, имеющей место при интенсивном измельчении [15,16]. Практическая же сторона вопроса, связанная с использованием эффекта тонкого измельчения как предварительной подготовки в технологии получения новых видов продукции, обсуждается недостаточно полно.

Для проведения эксперимента использовали концентрат сфена, выделенный из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд по обогатительно-гидрометаллургической схеме, описанной в работах [5,17,18]. Минеральный концентрат сфена характеризуется высоким содержанием основного минерала – более 93%, кристаллы обладают блеском, цвет – серый с розоватым оттенком. Размер частиц исходного концентрата – 100-150мкм. Для измельчения (показатель твёрдости равен 6-6.5 по шкале Мооса) использовали шаровую, вибрационную, ударно-центробежную мельницы.

Лабораторная шаровая мельница представляет собой фарфоровый барабан емкостью 0.5 л, который вращается с помощью валков, скорость вращения – 200 об/мин. Масса измельчаемого материала по отношению к массе фарфоровых шаров 1:5. При вращении барабана мелющие тела

центробежной силой прижимаются к его стенке, поднимаются, и, достигнув определённой высоты, скатываются вниз. Таким образом, находящийся в барабане мельницы материал измельчается раздавливанием и истиранием. В ударно-центробежную мельницу (ГХТУ г. Иваново) материал подаётся питателем на вращающуюся чашу, центробежными силами отбрасывается к её краям и к размольному кольцу. В результате удара и за счёт истирания частиц, имеющего места при их движении, материал измельчается. Поток воздуха, подаваемый снизу, захватывает измельчённый материал и подаёт его в систему классификации. Тонина помола в таких измельчителях определяется скоростью подачи потока газа в зону измельчения и условиями работы классификатора. Лабораторная вибрационная мельница ИВ-1 относится к ударно-истирающим типам измельчителей. В таких мельницах чаша, закрепленная на платформе, совершает круговые колебания в горизонтальной плоскости. При этом кольцо совершает обкатку по стенкам чаши, а ролик - по стенкам кольца. Материал истирается между стенкой чаши и кольцом, а также кольцом и роликом. Объем загрузка чаши составлял 50 мл, частота колебаний-1500 кол/мин. Частицы материала в измельчителе всё время находятся во взвешенном состоянии и вибрируют, что препятствует их слипанию. Производительность установки в значительной степени зависит от требования к крупности конечного продукта.

Во всех перечисленных измельчителях происходит диспергирование материала с образованием новой поверхности. Нарушение структурного порядка зёрен минерала, вызванное механическим воздействием на материал, сопровождается уменьшением размера его частиц и соответственно увеличением удельной поверхности, аккумулированием на них свободной энергии, что ведет к повышению химической активности поверхностного слоя. Этот механизм преобразований в той или иной степени характерен для всех типов измельчителей. Судя по приведённой ниже микрофотографии, полученной с помощью растрового электронного микроскопа, частицы измельченного материала образуют агрегаты, посредством компенсации поверхностного электростатического заряда, наведённого измельчением материала (рисунок 2.1-1). Изображение индивидуальной частицы сфена свидетельствует об изменении морфологии поверхностного слоя, прежде всего его «разрыхление» (рисунок 2.1-2).





1 2

Рисунок 2.1 – SEM-изображение частиц измельченного сфена:
1 – агрегаты, 2 – частица сфена размером 3 мкм

В таблице 2.1 приведены сравнительные данные по эффективности измельчения сфена в течение 2 ч в мельницах различного типа. Фракционный состав определяли с помощью лазерного спектроанализатора «Анализитте-22».

Таблица 2.1 – Эффективность измельчения сфена в мельницах различного типа

Шаровая мельница		Вибрационная мельница		Ударно-центробежная мельница	
Фракция, мкм	Выход, мас.%	Фракция, мкм	Выход, мас.%	Фракция, мкм	Выход, мас.%
<10	20	<0.38	10	<0.32	10
10-30	40	<2.41	50	<1.51	50
30-70	20	<6.57	90	<5.32	90
>70	20	<10.0	99	<6.66	95
70-100	–	–	–	<10.08	99

Очевидно, что измельчение на шаровой мельнице, по эффекту достижения заданной дисперсности частиц сфена (менее 10 мкм) уступает другим типам измельчителей. С повышением дисперсности материала происходит повышение его белизны, что свидетельствует об изменении структуры исходного материала. Происходит разрушение зерна сфена и аморфизация поверхностного слоя разрушенных частиц. Значительное влияние типа измельчения на изменение структуры частиц сфена наблюдается на ИК спектрах различной степени измельчения, снятые с

помощью спектрофотометра Perkin-Elmer с Фурье преобразователем (рисунок 2.2). Спектры титаносиликатов обычно имеют широкие полосы поглощения в области 900-1100 $см^{-1}$, относящиеся к Si-O вибрациям изолированного SiO_4 кремнекислородного тетраэдра. Валентные колебания Ti-O связей проявляются при 700 $см^{-1}$, а серия пиков в области 450-570 $см^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям O-Ti-O и O-Si-O связей [19]. Для сфена, измельченного в шаровой мельнице, отмечается появление полосы при 1457 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии связи между кальцием и карбонатными группами. Для тонкоизмельчённых образцов сфена очевидно усиление сигнала в области 3400-3550 $см^{-1}$, характерного для силаноловых групп (Si-OH). Дополнительно к откликам, принадлежащим колебаниям SiO_4 тетраэдра появились сигналы при 715 и 916 $см^{-1}$, характеризующие наличие свободных SiO_4 групп. Все это свидетельствует о нарушении структурного порядка зерна сфена, которое вызывает появление свободной энергии и повышение химической активности особенно поверхностного слоя микрочастиц.

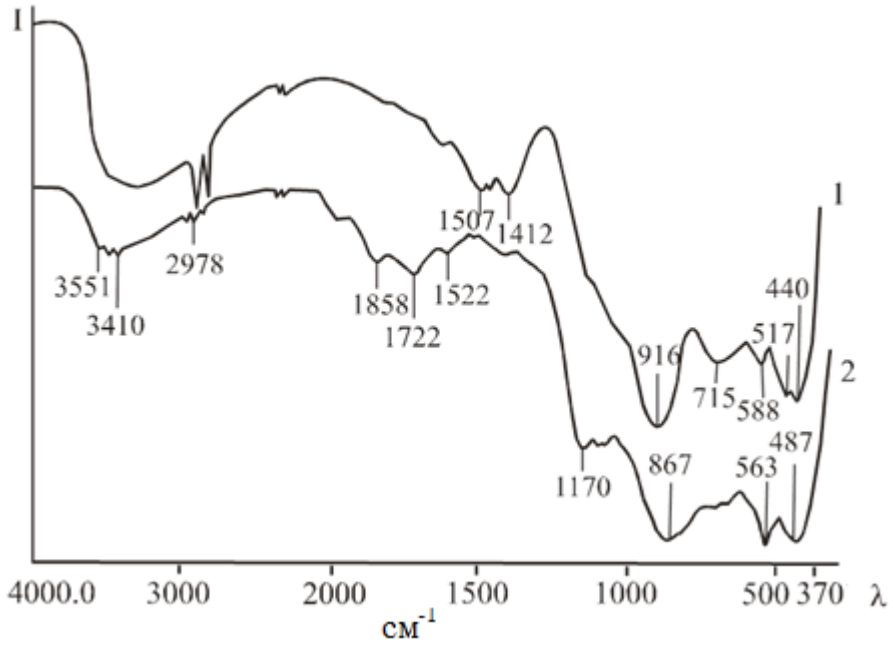


Рисунок 2.2 – ИК спектры сфена различной степени измельчения
1 – >28 мкм, 2 – >63 мкм

Основные линии на спектрах РФА (рисунок 2.3) наблюдаются при 2θ=17, 27, 29 и 34, что характерно для структуры сфена. Согласно полученным данным наибольшие снижение интенсивности основных

рефлексов наблюдаются для образца минерала измельченного в шаровой мельнице. Для всех образцов отмечены слабые отклики, относящиеся к TiO_2. В целом, дифракционная картина свидетельствует, что независимо от способа измельчения структура минерала остается неизменной, меняется, по-видимому, характер внутренних связей.

Энергодисперсионный анализ частиц измельченного материала показал, что из трёх сравниваемых образцов наибольшее преобразование поверхности характерно для частиц сфена, измельченных методом истирания. Интенсивность отклика Si порядка 10000, Ca – 7000 (рисунок 2.4а, б), в то время как у образца измельченного ударом и раздавливанием эти показатели снижаются до 1100 и 4800 соответственно (рисунок 2.4с). Этот факт свидетельствует о высокой степени аморфизации поверхности частиц сфена, полученных методом истирания.

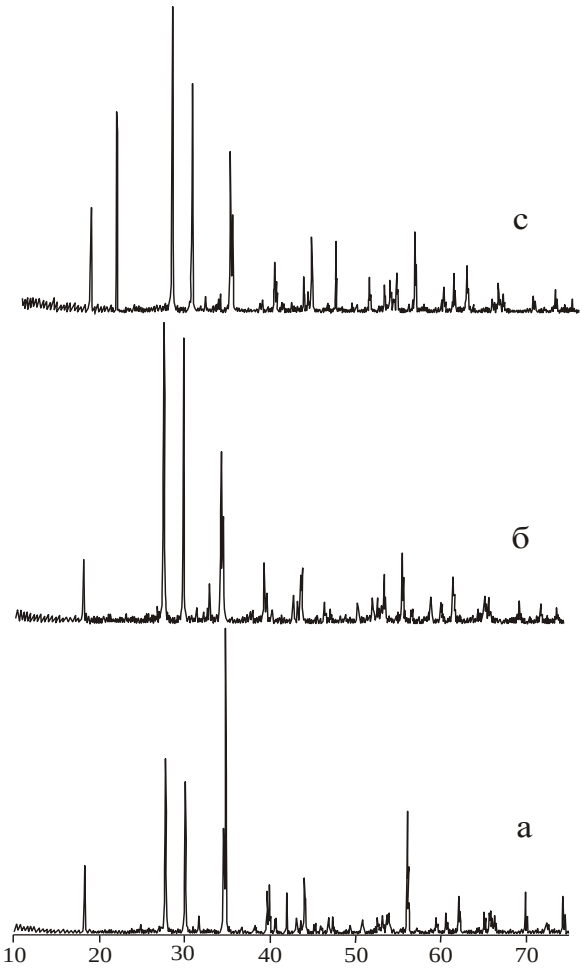


Рисунок 2.3 – Дифрактограммы образцов сфена, измельченных:
а – в шаровой мельнице, б – в вибрационной мельнице,
с – в ударно-центробежной мельнице

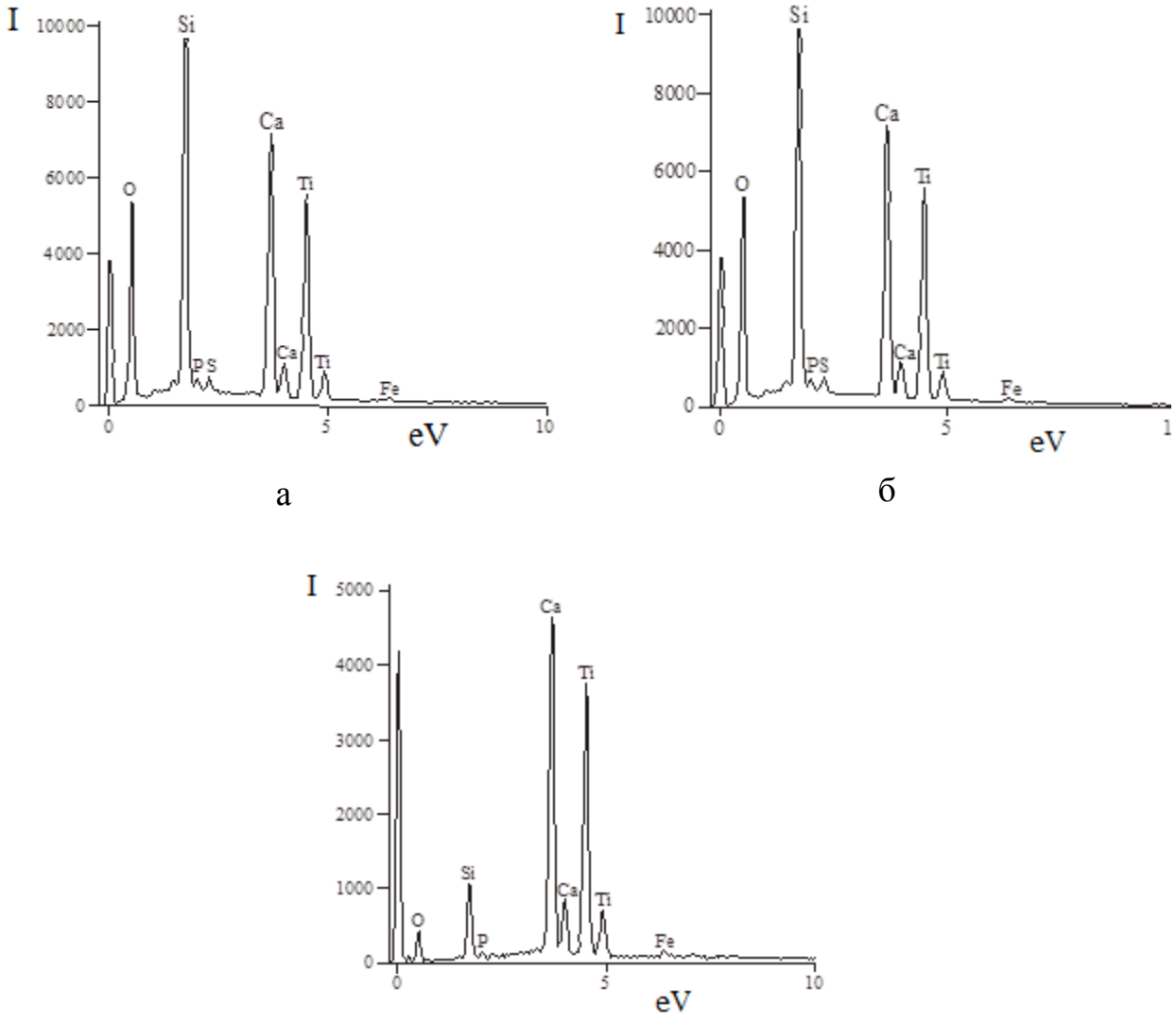


Рисунок 2.4 – Энергодисперсионный анализ поверхности частиц сфена измельченных: а - в ударно-центробежной мельнице, б – в вибрационной мельнице, с –в шаровой мельнице

Для характеристики поверхностных свойств образцов измельченного сфена использовали анализатор поверхности Micrometrics ASAP-2000. Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции-десорбции азота. Распределение пор по размерам устанавливали методом термодесорбции азота (BJH-метод), микропористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot метод). Предварительно все образцы дегазировались при температуре 373 K в течение 4 ч.

Изотермы адсорбции азота для всех исследуемых образцов практически одинаковы и относятся к II типу – системы с низкой пористостью (рисунок 2.5).

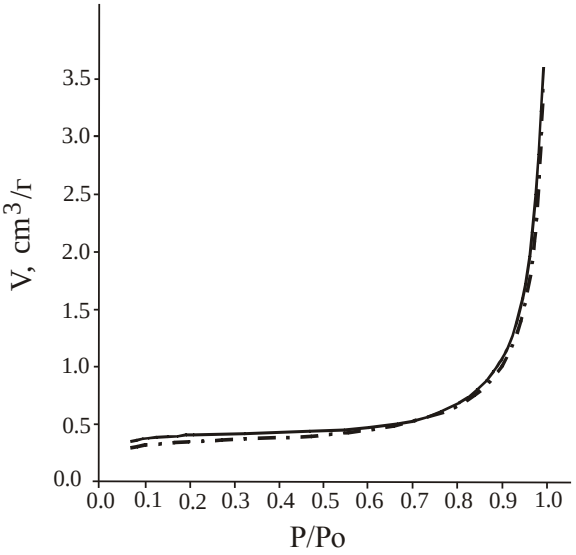


Рисунок 2.5 – Изотерма адсорбции-десорбции азота для образца сфена, измельченного в шаровой мельнице

Петля гистерезиса в области относительных давлений p/p_0=0.1-0.5 свидетельствует о наличии узких мезопор. Поверхностные свойства измельченного сфена приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Поверхностные свойства частиц сфена

Характеристики поверхности	Тип измельчителя		
	шаровая	ударно-центробежная	вибрационная
$S_{уд}$, $м^2/г$	1.82	5.57	6.42
$S_{нар}$, $м^2/г$	1.65	5.34	5.91
$V_{пор}$, $см^3/г$	0.0089	0.053	0.055
$V_{микропор}$, $см^3/г$	0.00013	0.00012	0.00033
$S_{микропор}$, $м^2/г$	0.33	0.30	0.73
$R_{ср}$, нм	21.7	15.7	24.1

Согласно приведенным данным удельная поверхность частиц минерала, полученных методом истирания (шаровая мельница), имеет самый низкий показатель. Круто поднимающаяся кривая на графике t-plot свидетельствует о мезопористой структуре поверхности частиц. Отклонение кривой от касательной начинается при t=1.2 нм, соответствует отношению p/p_0=0.86 и совпадает с отклонением на соответствующей изотерме адсорбции. Такое совпадение свидетельствует о незначительном присутствии микропор в

образце. Доля микропор составляет 1.5% от общего объема пор, а площадь микропор составляет 20%. Уменьшение значения суммарной поверхности по сравнению с удельной поверхностью обусловлено низкой поверхностной энергией образца по отношению к N_2. Распределение пор, рассчитанное по уравнению Дубинина-Радушкевича, изменяется в достаточно широком диапазоне (рисунок 2.6). Кривая распределения имеет один максимум в области 1-5 нм, средний диаметр пор, судя по данным изотермы десорбции, составляет 21.7 нм. Использование для измельчения образца метода раскола (ударно-центробежная мельница) ведет к повышению пористости измельченного материала, что увеличивает показатели удельной поверхности и объема пор.

В вибрационной мельнице, для которой характерен истирающе-раздавливающий метод измельчения, отмечено значительное уменьшение доли микропор в общем объеме пор до 0.6%, при этом площадь их составляет 12%. Поровая система в таком образце в основном представлена широкими мезопорами, что подтверждается и данными зависимости t-plot.

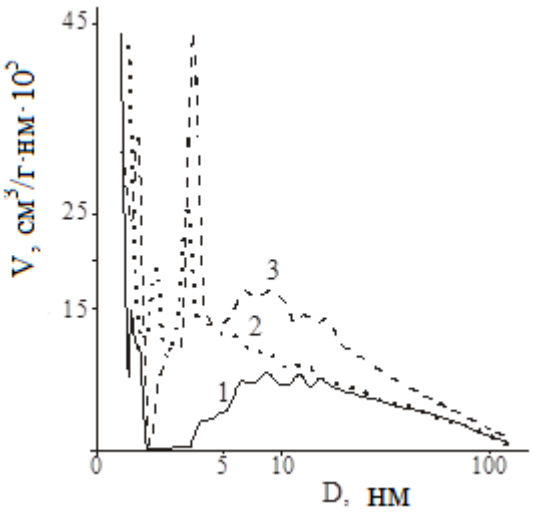


Рисунок 2.6 – Кривая распределения пор по объему для образцов сфена, измельченных: 1 – в вибрационной мельнице, 2 – в шаровой мельнице, 3 – в ударно-центробежной мельнице

Таким образом, при изучении поверхностных свойств частиц титанита, полученных в измельчителях различного типа, было установлено, что процесс измельчения сопровождается не только изменением дисперсного состава, но и преобразованием поверхности частиц за счёт механоактивации. Нарушение структурного порядка ведет к появлению химически активного

поверхностного слоя микрочастиц. Эффективность механоактивации зависит от метода измельчения.

Полученные данные были использованы при изучении условий сульфатизации сфенового концентрата.

2.2. Изучение условий сернокислотного разложения сфенового концентрата

Наиболее распространенным методом переработки титанового сырья является сернокислотный, что обусловлено простотой аппаратурного оформления и использованием доступных реагентов. Преимущества сфенового концентрата как сырья заключаются в том, что при сравнительно низком содержании титана в нем практически отсутствует железо. Этот факт упрощает его технологический передел, но сопровождается необходимостью утилизации значительного количества твердых отходов в виде кальций-кремнеземного остатка – продукта реакции сернокислотного разложения сфена.

Сульфатизация сфенового концентрата – это операция, определяющая весь последующий технологический цикл и соответственно конечную цель его переработки, т.е. качество получаемого продукта. Чаще всего условия проведения операции подбираются такие, чтобы достичь максимальной степени разложения минерала. В Институте химии КНЦ РАН была разработана серно-кислотно-аммонийная схема, сущность которой заключается в том, что концентрат сплавляется со смесью серной кислоты и сульфата аммония, а при выщелачивании сплава раствором сульфата аммония титан высаливается в виде двойной соли $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА) из которого термогидролизом получали диоксид титана. Продолжительность нагревания 2-3 ч, температура 300^oC [20-22]. Степень разложения сфена составляла 92-95%, извлечение диоксида титана в товарный продукт составляло 80-83%. На переработку 1т сфенового концентрата расходовалось 1.5 т моногидрата серной кислоты и 0.5 т сульфата аммония. Еще один вариант через выделение СТА [23] заключался в разложении сфенового концентрата 92% серной кислотой при 230-260^oC с образованием двойного сульфата титана и кальция. Спек выщелачивался водой из которого при добавлении сульфата аммония высаливали СТА.

После растворения титановой соли из нее термогидролизом выделяли диоксид титана. Осуществление технологического процесса через стадию выделения СТА имеет смысл только в случае комплексной переработки с извлечением редких металлов. Более рациональными признаны схемы, основанные на сульфатизации сфена. Высокая степень разложения минерала достигается лишь при проведении процесса в жёстких условиях: высокая концентрация серной кислоты – 70-95% H_2SO_4, повышенная температура – 170-200^oC, постоянное перемешивание реакционной массы. Так, одна из таких технологий [24] предусматривает вскрытие 90-95% серной кислотой при расходе 5-7 т/т сырья и температуре 200-240^oC. В процессе разложения минерала выделяется двойной сульфат титана и кальция, который выщелачивается с получением раствора СТМ-$TiOSO_4 \cdot H_2O$. Степень перехода титана в раствор составляет 95-97%. При снижении концентрации кислоты до 80% степень вскрытия сфена не превышала 65-70% [25]. Для повышения степени вскрытия предложен вариант двухстадийного выщелачивания, согласно которому на первой стадии процесса использовали 72-73% H_2SO_4, а через 2 ч суспензию разбавляли водой до концентрации серной кислоты в жидкой фазе 50-55%. Такой процесс обеспечивает перевод титана из сфена в двойную сернокислую соль титана и кальция $CaTi(SO_4)_3$. После дозревания спека в течение 15-20 ч его выщелачивали водой в три стадии и получали растворы с содержанием титана порядка 100 г/л. Степень вскрытия сфена составляла 95-97% [26]. Данная технология была реализована на ОПУ «Пигмент» АО «Апатит» с получением кальциево-силикатного пигмента (рисунок 2.7). Усовершенствование технологии проводилось в направлении изменения технологических режимов сульфатизации и выщелачивания, а именно, снижения концентрации серной кислоты и увеличения продолжительности процесса [27-28]. Указанные условия усложняют процесс, сокращают срок службы технологического оборудования, предъявляют особые требования к его обслуживанию.

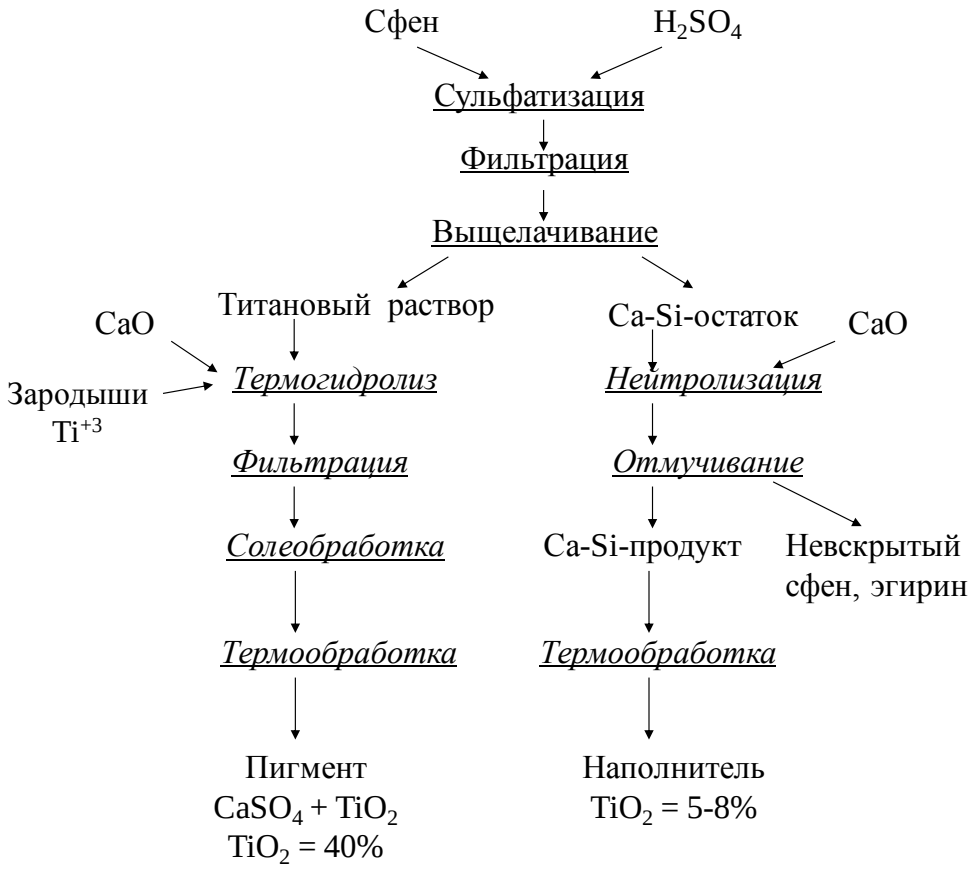


Рисунок 2.7 – Принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки сфенового концентрата с получением титано-кальциевого пигмента

Представленный авторами [29] короткий вариант сернокислотной переработки сфена имеет ряд преимуществ по сравнению описанными выше. В частности, сокращается продолжительность процессов сульфатизации и выщелачивания за счет проведения операций в одну стадию, снижается концентрация кислоты и температура процесса. Схема включает сульфатизацию очищенного сфенового концентрата 68%-ой серной кислотой при расходе последней 1.5-1.7 т на 1 т концентрата. В результате вскрытия сфена в течение 5-6 ч и дозревания спека титан(IV) переходит в твердую фазу – СТМ, который оказывается в смеси с сульфатом кальция, кремнеземом и невскрытыми минералами. При одностадийном водном выщелачивании продукта сульфатизации титан(IV) переводят в раствор, который после упарки используют для выделения чистой фазы СТМ. Наряду с явными достоинствами данного способа отмечается невысокая степень

разложения сфена – 81%. Более высокие показатели удается достичь лишь при использовании невскрытого концентрата в обороте.

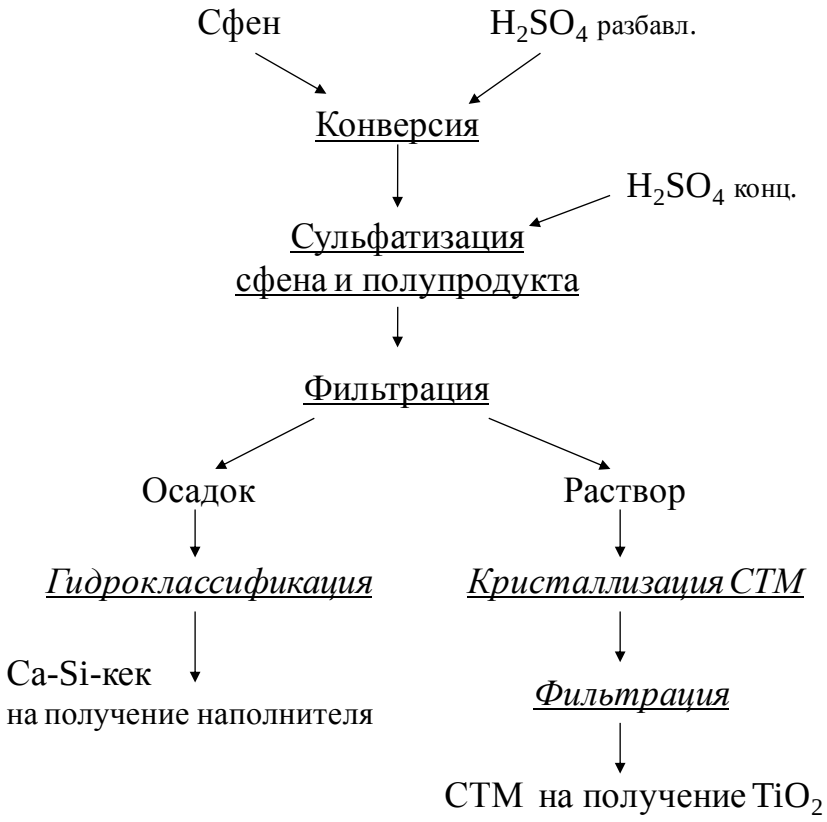


Рисунок 2.8 – Принципиальная технологическая схема сернокислотной переработки сфена с получением СТМ

Повышение степени извлечения титана(IV) из сфена до 97-99% может быть достигнуто операцией кислотной конверсии сфена в гидроксидный продукт в атмосферных условиях и в автоклаве. С этой целью сфеновый концентрат обрабатывается 22-29% серной кислотой при $T:V_ж$ = 1:3-3.5. Процесс можно описать следующей реакцией: $CaTiSiO_5 + H_2SO_4 = TiO_2 \cdot H_2O + CaSO_4 + SiO_2$. Полученный гидроксидный продукт подвергают сульфатизации 65-70%-ой H_2SO_4 с переводом титана(IV) в жидкую фазу суспензии при $T:V_ж$ = 1:3. Полученный сернокислый титановый раствор, содержащий 80-140 г/л H_2SO_4, используют для кристаллизации СТМ (рисунок 2.8) [30].

Возможно вскрытие сфена с переводом титана(IV) в раствор по варианту, предусматривающему сульфатизацию концентрата 65%-ой серной кислотой при $T:V_ж$ = 1:2.5 в течение 4 часов. Титан (IV) переходит в жидкую фазу, которую после отделения кальциево-силикатного кека используют для

выделения СТМ. Степень извлечения титана(IV) в жидкую фазу при разложении сфена составляет 88%. Недостатком этого способа является низкая стабильность титановых растворов после вскрытия, что создает технологические трудности при их использовании [31]. Повышение стабильности титансодержащих растворов может быть достигнуто введением агента, комплексующего титан(IV), например гидроксида алюминия [32-33]. С этой целью сульфатизацию проводят в 65%-ой серной кислотой при отношении $T:V_{ж}=1:2$ и температуре процесса 145-155^{o}C. В названных условиях суспензия выдерживается 1.0-1.5 часа, а затем в нее вводится алюминиевая составляющая из расчета оксида алюминия по отношению к содержанию диоксида титана в сфене (мас.%) $TiO_2:Al_2O_3 = 1:0.25$. В процессе сульфатизации титан(IV) переходит в жидкую фазу и его концентрация составляет 120-130 г/л по TiO_2. Суспензия охлаждается до 30-35^{o}C и разбавляется холодной водой до содержания серной кислоты в жидкой фазе 400-450 г/л. Кальций-силикатный осадок отделяется фильтрацией. Степень извлечения титан(IV) в жидкую фазу составляет 70-75%, степень вскрытия сфена – 92-94%. Такие растворы могут использоваться для получения продукции, имеющей в своем составе наряду с титаном соединения алюминия.

Предложенные варианты сернокислотной технологии сфена показали, что существует принципиальная возможность вскрытия сфена с получением титансодержащих растворов без выделения промежуточной твердой фазы СТМ. Такая технология сфена может быть экономически и экологически выгодна, поскольку ведет к сокращению технологических операций, облегчает выбор и эксплуатацию технологического оборудования, снижает расход реагентов и соответственно количество вредных для окружающей среды отходов.

Основой для нового варианта технологической схемы послужили данные по физико-химическим исследованиям тройной сульфатной системы TiO_2-SO_3-H_2O, выполненные Горощенко и Белокосковым (рисунок 2.9) [36].

Согласно данным системы растворимости TiO_2-SO_3-H_2O, взаимодействие титана(IV) с серной кислотой концентрации менее 50% при нагревании до 150^{o}C не сопровождается образованием твердых продуктов реакции. Наши предварительные исследования показали, что разложение сфена в выбранных условиях обеспечивает высокую стабильность титана(IV)

в жидкой фазе, но его концентрация не превышает 50-70 г/л, что свидетельствует о низкой степени вскрытия сфена [37].

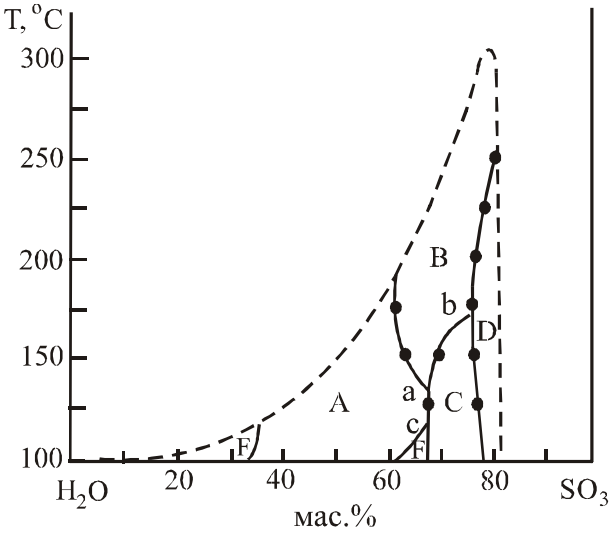


Рисунок 2.9 – Проекция политермы растворимости системы TiO_2-SO_3-H_2O на грань призмы SO_3-H_2O-T. Твёрдые фазы: A – $TiOSO_4 \cdot H_2O$; B – $TiOSO_4$; C – $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$; D – $Ti(SO_4)_2$; E – $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; F – $TiO_2 \cdot xH_2O$

Для исследования выбрана серная кислота с концентрацией 400-600 г/л H_2SO_4. Такой выбор обеспечивает высокую стабильность титана(IV) в жидкой фазе нагретой и охлаждённой реакционной массы, и приводит к получению универсального титансодержащего промежуточного продукта (в виде раствора или суспензии), который служит основой для последующих синтезов разнообразной титансодержащей продукции [36].

Для обоснования оптимальных технологических условий переработки сфенового концентрата были изучены условия взаимодействия сфена с раствором серной кислоты и определены кинетические особенности этого процесса.

В качестве объекта исследования использовался измельчённый сфеновый концентрат (содержание минерала – 94%, а TiO_2 – 35-37%) с различной дисперсностью частиц. Измельчение сфенового концентрата осуществляли с помощью вибрационной мельницы в сухом режиме. Измельчённый продукт разделяли на три фракции: <28 мкм, 28-63 мкм и 63-100 мкм. Концентрация серной кислоты при разложении изменялась от 400 до 600 г/л H_2SO_4, температура проведения процесса 108-115°С (кипение),

массовое соотношение сфена и кислоты в исходной смеси соответствовало $T:V_{ж}= 1:3$.

Эксперимент проводили в термостойкой колбе, снабженной обратным холодильником, куда заливали серную кислоту с заданной концентрацией и при включенной мешалке добавляли сфен. Полученную суспензию нагревали до кипения и выдерживали при перемешивании в течение 7 часов. В процессе нагревания из реакционной массы отбирали пробы (через 30, 120, 180, 240, 300, 420 мин. от начала нагревания), разделяли их на жидкую и твердую фазы и определяли их состав. В жидкой фазе устанавливали содержание титана(IV) валового (общего) – в, а также реакционно-активного (р.а), существующего в виде мономерных сульфатных комплексов или полимерных комплексов с низкой степенью полимеризации [37]. Полученные данные наносили на график в координатах содержание TiO_2, г/л – время, мин. Начальный прямолинейный участок кривой экстраполировали на ось абсцисс (нулевое время). Найденная экстраполяцией величина соответствует содержанию титана – р.а (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Изменение содержания титана(IV) в жидкой фазе сернокислотной суспензии

Фракция, сфена, мкм	Исходная $C_{H_2SO_4}$ г/л	Содержание TiO_2, в г/л через мин						
		30	120*	180	240*	300	420	1440*
<28	550	19.6	57.8/57.0	69.5	81.5/81.3	86.2	97.2	97.8/97.0
<63	550	6.4	26.9/26.5	38.0	47.8/47.5	56.0	75.5	78.2/78.0
63-100	550	3.6	17.6/17.2	24.0	28.0/28.3	33.0	42.6	48/47.6
28-63	550	5.6	20.8/20.4	27.6	35.3/35.0	42.0	52.4	50.1/50.0
0-100	600	10.3	38.4/38.0	46.4	54.6/54.2	66.0	76.8	78.9/78.0
0-100	500	9.2	26.1/25.9	31.0	38.4/38.2	47.0	52.2	55/52.3
0-100	400	7.8	21.8/21.3	30.5	36.0/36.0	37.2	46.2	50.4/50.0

* Числитель – содержание общего титана(IV), знаменатель – содержание р.а титана(IV)

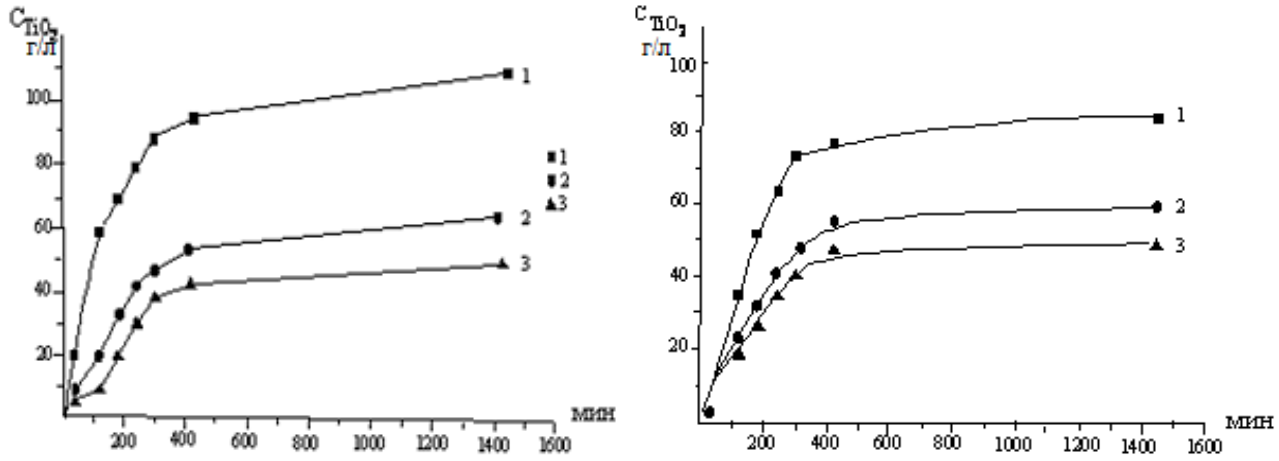
Процесс взаимодействия активированного измельчением сфена с серной кислотой в исследуемой области изменения ее концентрации протекает по следующей реакции:

$$CaSiTiO_5+2H_2SO_4=TiOSO_4+\downarrow CaSO_4+\downarrow SiO_2\cdot H_2O+H_2O$$

При этом происходит выщелачивание компонентов сфена в жидкую сернокислотную фазу с последующим образованием твёрдых продуктов реакции – сульфата кальция и аморфного кремнегеля. Титан(IV) из-за высокой растворимости в указанных условиях концентрируется в жидкой фазе. Поскольку процесс разложения относится к гетерогенным, и протекает на поверхности раздела жидкой (раствор серной кислоты) и твёрдой фаз (частицы минерала), то скорость его будет зависеть не только от концентрации серной кислоты и температуры, инициирующих разрушения кристалла сфена, но и от величины этой поверхности, т.е. от дисперсности частиц.

На рисунке 2.10 а показано изменение валового содержания титана(IV) в жидкой фазе суспензии в процессе её нагревания при изменении исходной концентрации серной кислоты от 400 до 600 г/л H_2SO_4, на рисунке 2.10б – влияние дисперсности частиц сфена. Судя по характеру кривых, можно предположить, что первая стадия процесса – это химическая реакция, протекающая на поверхности частиц минерала с выщелачиванием компонентов в жидкую фазу и начальной стадией образования твёрдых продуктов реакции. Положительное влияние на скорость реакции оказывают повышение температуры и концентрации H_2SO_4. Продолжительность этой стадии составляет примерно 60 мин. По мере увеличения в реакционной массе количества твердых продуктов реакции процесс замедляется. По данным РФА в твёрдой фазе, отобранной на этой стадии, присутствует преимущественно сфен и в меньшем количестве ангидрит. СЭМ изображение твёрдой фазы свидетельствует о том, что продукты реакции формируются в виде индивидуальных фаз, а также образуют на поверхности неразложившихся частиц сфена пористую оболочку.

Процесс разложения переходит на вторую стадию, связанную с диффузией реагента через эту оболочку. Скорость реакции на этой стадии значительно меньше, чем на первой. Приблизительно через 5 ч скорость разложения настолько мала, что можно говорить о псевдоравновесном состоянии системы, нарушить которое возможно лишь внешним воздействием. Реальная степень выщелачивания титана(IV) в жидкую сернокислотную фазу и соответственно степень разложения сфена в зависимости от условий проведения процесса колеблется от 35 до 80%.



а б

Рисунок 2.10 – а – Извлечение титана С по TiO_2 (г/л) в жидкую фазу при разложении сфена: $C_{исх}$ H_2SO_4 (г/л): 1-450, 2-500, 3-600. Исходная дисперсность частиц сфена (Д)<100 мкм.
б – Извлечение титана С по TiO_2 (г/л) в жидкую фазу при разложении сфена с Д (мкм): 1 – <28, 2 – 28-63, 3 – 63-100. $C_{исх}$ H_2SO_4 – 550 г/л

Для вычисления константы скорости реакции разложения сфена использовали кинетическую модель псевдо-первого порядка [38]. Были построены графики зависимости в координатах – $\ln(C_{TiO2})=f(\tau)$, при анализе которых определены константы скорости первой и второй стадий процесса применительно к концентрату с различной дисперсностью частиц (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Константы скорости взаимодействия сфена с раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$ – 550 г/л)

Фракция титанита, мкм	Константа скорости разложения, $мин^{-1}$		K_1/K_2
	Первая стадия-K_1	Вторая стадия-K_2	
<28	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$5.522 \cdot 10^{-4}$	32.5
28-63	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$3.795 \cdot 10^{-4}$	39.5
63-100	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.291 \cdot 10^{-4}$	52

Отмечено, что в исследуемой системе титан(IV) находится в основном в молекулярно-дисперсном состоянии, что способствует повышению его устойчивости к фазообразованию даже при длительной термической обработке (20-25 ч).

Влияние дисперсного состава сфена сказывается на кинетике его растворения в большей степени, чем изменение кислотности в изученном интервале. Скорость реакции, как на первой, так и на второй стадиях тем выше, чем мельче частицы исходного минерального продукта. Однако, если величина константы скорости с увеличением дисперсности на первой стадии увеличивается в общем на 30%, то на второй стадии почти в 2.5 раза. Значительное уменьшение скорости разложения на второй стадии, особенно для сфена с более крупными частицами (63 мкм и выше), обусловлено не только образованием на поверхности вскрываемых частиц минерала продуктов реакции, но и необходимостью разрушения зёрен минерала. Продолжительность индукционного периода и, соответственно первой стадии процесса, может быть снижена при порционном введении измельчённого сфена в раствор серной кислоты.

С этой целью сфеновый концентрат с дисперсностью частиц менее 40 мкм вводили в нагретый до 60°С раствор серной кислоты при $T:V_{ж}$= 1:3 в количестве 2/3 от заданного расхода сфенового концентрата. Избыток серной кислоты в системе инициирует процесс разложения с переходом титана(IV) в жидкую фазу. Через 2 ч от начала процесса концентрация TiO_2 в жидкой фазе составляет 60-75 г/л.

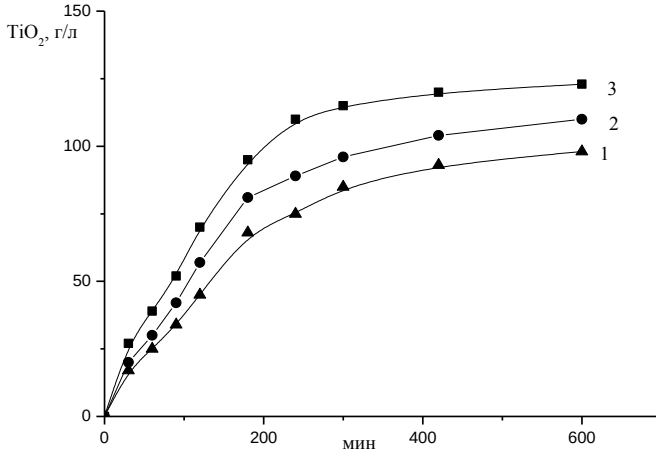


Рисунок 2.11 – Извлечение титана(IV) поTiO_2 в жидкую фазу при порционном введении сфена (Д<40 мкм) в раствор H_2SO_4 (г/л): 1-450, 2-500, 3-600

Длительное пребывание системы практически без изменения агрегативного состояния имеет ряд технологических преимуществ и, в частности, возможность разделения компонентов, входящих с состав сфена в виде жидкой и твёрдой фаз. Полученные данные явились основой при

разработке нового варианта сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением промежуточного продукта в виде титансодержащего раствора сульфата титана(IV) с высокой степенью агрегативной устойчивости в обычных условиях и при нагревании. Такой раствор являлся прекурсором при проведении синтеза целого ряда титановых продуктов, о чем будет сказано ниже. Эти продукты являются дефицитными на отечественном рынке, и могут быть отнесены к импортозамещающим материалам.

2.3. Утилизация кальций-силикатного остатка (отхода) сернокислотной технологии сфенового концентрата

Известно, что одним из важнейших компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются минеральные и синтетические наполнители. Содержание наполнителей в рецептуре красок может достигать 50-70%, в то время как пигменты составляют от 1 до 15%. Зачастую именно за счет выбора наполнителя решается проблема повышения качества ЛКМ. В то время как в России для наполнения ЛКМ использовался, как правило, дешевый мел, в развитых странах создавалась индустрия, производящая многочисленные минеральные продукты, принципиально изменившие подход к разработке новых материалов. Так, в США за последние 30 лет содержание диоксида титана в рецептурах красок снизилось с 20 до 10-12%, а их качество повысилось. Использование природных и синтетических продуктов, позволяет не только достичь требуемых свойств лакокрасочных покрытий (декоративных, физико-механических, защитных и др.), но и контролировать уровень себестоимости. За рубежом вместо термина «filler» (наполнитель) в настоящее время широко используется понятие «pigment-extender» (усилитель свойств пигмента). Особое значение имеет применение функциональных наполнителей.

В нашей стране импорт наполнителей для лакокрасочной, резинотехнической, бумажной отраслей промышленности, производства пластмасс ежегодно возрастает, поскольку производство отечественных наполнителей российскими предприятиями значительно отстает от его спроса.

Кальций-силикатный остаток, в состав которого входят твёрдые продукты реакции и невскрытые частицы сфена и примесных минералов

(эгирин, полевые шпаты), является твёрдым отходом сернокислотной технологии сфенового концентрата. Его количество на 1 т концентрата составляет примерно 1.3 т. Состав кислого твердого отхода сернокислотной переработки сфена варьируется в пределах, мас.%: $CaSO_4$ – 40-45; SiO_2 – 15-20; TiO_2 – 5-10, остальное вода и свободная серная кислота. Утилизация этих отходов предполагает решение трех основных технологических задач:

- нейтрализация и модифицирование влажного сульфатного остатка;
- обезвоживание полученного продукта;
- измельчение продукта до требуемой степени дисперсности частиц.

Наиболее простой способ утилизации получаемого остатка – его использование в качестве вяжущего материала в составе портландцемента [39].

Более экономически выгодной является переработка кальций-силикатного остатка путем его модифицирования с получение пигментных продуктов, используемых в строительной и лакокрасочной промышленности.

Изучено несколько вариантов переработки. Первый – основан на его нейтрализации известковым молоком до pH = 6-6.5, в процессе которой происходит образование дигидрата сульфата кальция (гипса), а титан(IV) осаждается в виде гидроксида. Полученную смесь выдерживают при перемешивании 1 час, затем фильтруют, осадок подвергают термообработке и измельчают [40-41].

Таблица 2.5 – Характеристика и состав проб кальций-силикатного продукта

Характеристики	Продукт 1 (термообработка при 200^{o}C)	Продукт 2 (термообработка при 700^{o}C)
Цвет	белый	белый с небольшим кремовым оттенком
Насыпная плотность, г/см^3	0.40	0.70
Содержание влаги	не более 1%	не более 1%
pH водной вытяжки	6-7.5	6-7
Содержание, мас.%		
$CaSO_4$	65-70	60-65
SiO_2	20-25	25-30
TiO_2	5-7	7-10
Маслоёмкость, г/100г	76	38.4
Укрывистость, г/м^2	202	98.9

Продукт 1 представляет собой порошок белого цвета (таблица 2.5), обладающий удовлетворительной укрывистостью, который можно использовать как наполнитель в составе строительных смесей и шпатлевок для внутренних работ. В качестве связующего использовали сополимерный порошок Neolith P3500. Известняковую муку в составе сухих строительных смесей (ССС) заменяли на кальций-силикатный наполнитель полностью и в количестве около 30%. Рецептура ССС приведена в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Рецептура ССС, содержащая кальций-силикатный наполнитель

Наименование компонента	Количество, мас.%		
	Рецептура 1 (стандарт)	Рецептура 2 (полная замена)	Рецептура 3 (частичная замена)
Известняковая мука $CaCO_3$ Turkcarb 100	94.7	-	62.0
Эфир целлюлозы Mecellose FMC 2070	0.7	0.7	0.7
Сополимерный порошок Neolith P3500	3.0	3.0	3.0
ПАВ диспергатор Esapon 1850	0.04	0.04	0.04
Волокна целлюлозы Technocel 500-1	1.56	1.56	1.56
Кальций-силикатный наполнитель – продукт 1	-	94.7	32.7

Полученные ССС разбавляли водой, шпатлевочную массу наносили на асбоцементные пластины толщиной 2-3 мм, разравнивали шпателем и высушивали. После высыхания оценивали внешний вид шпатлевки.

Шпатлевка, полученная по рецептуре 3, незначительно отличается от стандартной по цвету, удобству нанесения, времени высыхания, ровности и сплошности высохшего шпаклевочного слоя. После отверждения образуется ровный шпаклевочный слой без трещин, который хорошо шлифуется.

Повышение температуры до 700^{o}C вызывает изменение цвета порошка, обусловленного окислением примесного железа. Структура его уплотняется и он труднее, чем первый дезагрегируется. Бежевый цвет кальций-силикатного наполнителя (продукт 2) не позволяет использовать его для

получения белой краски. Порошок вводили в рецептуры ЛКМ, имеющей желтый оттенок (таблица 2.7).

Эмаль светло-бежевая ПФ-115, содержащая до 10% кальций-силикатного наполнителя, соответствует всем требованиям ГОСТ 6465.

Таблица 2.7 – Рецептура эмали ПФ-115 с заменой 10% пигментного диоксида на кальций-силикатный наполнитель

Наименование компонента	Количество, мас.%	
	опытная	стандартная
Лак ПФ-060 (52%-ный)	60.64	60.60
Диоксид титана Р-02	24.25	27.00
Кальций силикатный наполнитель (продукт 2)	2.7	–
Уайт-спирит	4.96	4.96
Крон свинцовый желтый	1.92	1.92
Сажа Р-802	0.06	0.06
Сиккатив СЖК-1	3.55	3.54
Крон лимонный	1.92	1.92

Второй вариант переработки заключается в осаждении растворимой части титана(IV), перешедшей в жидкую фазу из кислого кальций-силикатного остатка, путем термического гидролиза, который проходит в режиме кипения [42-43]. По окончании нагревания в суспензию добавляют фосфорную кислоту для связывания титана(IV) и примесного железа(II) в виде фосфатов белого цвета. Этот прием обеспечивает повышение белизны конечного продукта. Осадок отделяют от жидкой фазы, промывают водой и прокаливают при 700°С, получая пигментный наполнитель следующего состава, мас.%: TiO_2 – 10-13, $CaSO_4$ – 55-60; $SiO_2 \cdot H_2O$ – 22-25; P_2O_5 – 5-8. Полученный наполнитель можно применять в составе сухих смесей и некоторых красок, что подтверждено испытаниями, проведенными в ОАО «НПК ЯрЛИ» (г. Ярославль). Установлено, что в масляных красках светлых тонов (МА-25, ГОСТ 10503-71) возможна 30% замена белого пигмента на пигментный наполнитель; в воднодисперсионной краске ЭВА-27А (ГОСТ 19214-73) – на 50% .

Третий вариант переработки кальций-силикатного остатка – получение комплексного железооксидного пигмента [44]. В этом случае твердые частицы остатка являются центрами кристаллизации гидроксида железа –

FeO(OH). Синтез продукта протекает по методике, включающей следующие операции:

- приготовление раствора железного купороса ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) – 120-125 $г \cdot л^{-1}$ по Fe_2O_3;
- добавка в «купоросный» раствор кислого остатка;
- нагревание суспензии до 90°С, выдержка при перемешивании и пропускании через нее воздуха в течение 12-15 ч;
- фильтрование суспензии с отделением осадка;
- термообработка осадка при температуре 500-700°С.

В зависимости от температуры прокаливания и расхода купороса можно получить пигментный наполнитель с различной интенсивностью окрашивания: красный, красно-оранжевый, красно-коричневый, коричневый (таблица 2.8). Пигментные продукты таких оттенков широко применяют в составе сухих строительных смесей, а также ЛКМ различного назначения.

Таблица 2.8 – Свойства железосодержащих пигментных наполнителей

Показатель	Коричневый (t = 700°С)	Красно-коричневый (t = 500°С)
Массовая доля Fe_2O_3, %	40.3	70.6
Массовая доля ВРС, %	1.0	1.0
pH водной вытяжки	6.5	6.97
Укрывистость, г/м	35.4	26.9
Маслоемкость, г/100 г	20.0	46.1
Дисперсность, мкм	35	40

Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки твердых отходов сернокислотной технологии сфенового концентрата с получением качественных пигментных наполнителей. Выбор варианта переработки зависит от планируемой области применения конечного продукта. Полученные результаты использованы при разработке сернокислотной технологии сфенового концентрата по малоотходному варианту.

2.4. Исследование по получению функциональных материалов из титансодержащего прекурсора

В настоящее время выполнен цикл технологических разработок, которые могут являться основой для создания универсального производства титановой продукции из сфенового концентрата. Основное преимущество предлагаемого общего технологического решения по переработке сфенового концентрата для получения синтетической продукции (дубители, сорбенты, пигменты, наполнители) заключается в том, что оно основано на использование при их синтезе одного и того же промежуточного продукта - титансодержащего прекурсора, пригодного для его преобразования в продукты различного назначения, учитывающего потребности рынка, а также получение дополнительных продуктов за счет утилизации отходов технологии. Технология всесторонне изучена, и результаты исследований применены к конкретным способам переработки сфенового концентрата.

Для более наглядного представления технологических разработок приводится блок-схема (рисунок 2.12).

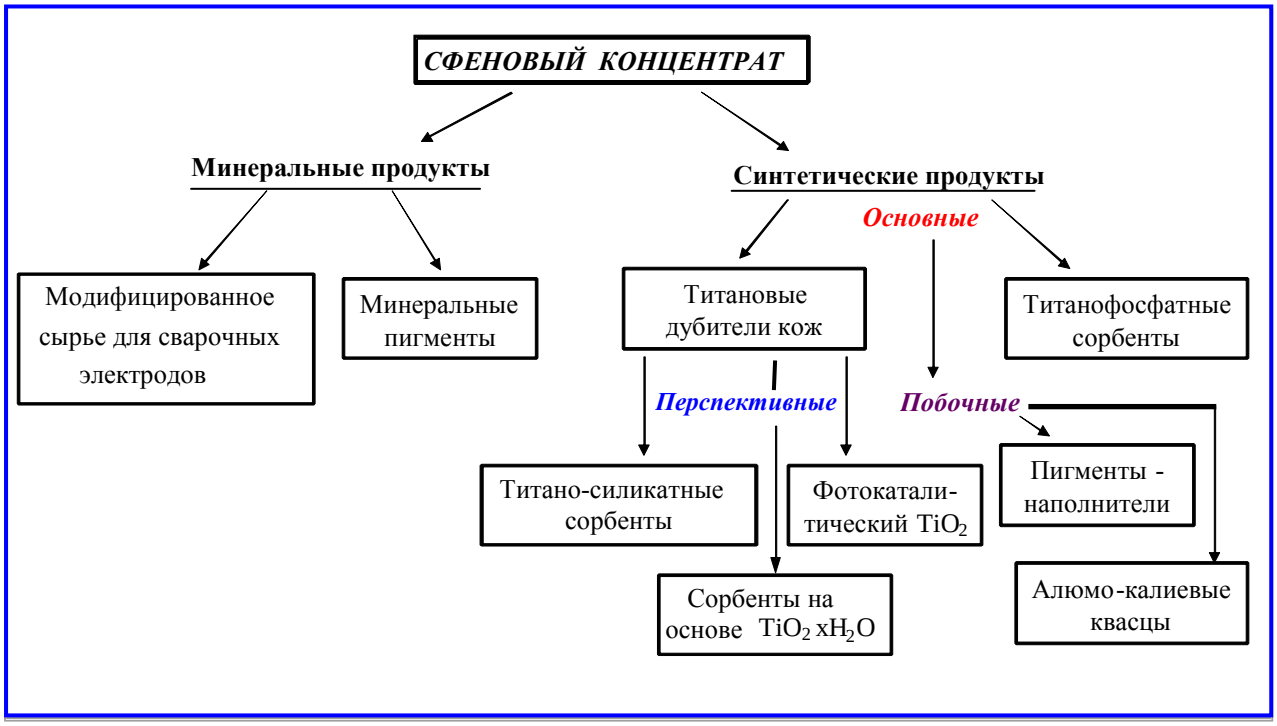


Рисунок 2.12 – Блок-схема переработки сфенового концентрата с получением синтетических и минеральных продуктов

На начальной стадии вовлечения сфена в переработку при малых масштабах его производства наиболее перспективным представляется прямое использование тонкоизмельченного сфенового концентрата в качестве пигментного наполнителя в красках, отличающегося высокой атмосферостойкостью, а также химически очищенного концентрата от примесей фосфора и серы в производстве сварочных электродов.

Разработанная технология получения минерального пигмента-наполнителя запатентована и прошла все стадии предпроектной подготовки [45]. Разработаны рецептуры масляной и вододисперсионной краски в состав которых входит новый пигментный продукт. Предложенные ЛКМ на 15-20% дешевле аналогичных красок, приготовленных с использованием диоксида титана. Они обладают высокими малярно-техническими свойствами и рекомендованы для внутренних и наружных строительных работ [46-49].

В России отмечается нехватка традиционных сварочных материалов, обладающих высокими потребительскими свойствами. Наиболее тяжелое положение сложилось с обеспечением электродных заводов титановым сырьем. Примерно 80% используемых сварочных электродов относится к рутиловому типу, т.е. их покрытие содержит рутил, являющийся стабилизатором дуги в процессе сварки. Замена традиционного сырья на сфеновый концентрат позволит снизить рост уровня потребления импортной продукции электродов и значительно снизить их стоимость [50-51]. Для вовлечения в производство нового сырья были разработаны методы его кондиционирования, в первую очередь по лимитирующим примесям фосфора и серы, разработаны новые рецептуры покрытий электродов, проведены испытания сварочно-технологических характеристик в специализированных организациях [52-54].

Блок «Минеральные продукты» – наименее затратный по требуемым вложениям средств, но он не даст большой экономический эффект, т.к. стоимость минеральных концентратов наиболее низкая, по сравнению с синтетическими продуктами. Данный блок должен дополнять химическую переработку концентратов. Побочные продукты переработки сфенового концентрата также не принесут большой прибыли, но они минимизируют количество отходов и в целом улучшают экономические показатели производства.

Наиболее прибыльным является инновационное производство перспективных синтетических продуктов – дубителя и ионообменных материалов на основе соединений титана. Эти технологии прошли стадию укрупненных и опытно-промышленных испытаний, продукция прошла проверку в научных институтах и на предприятиях – потенциальных потребителях и показала высокие эксплуатационные свойства.

Если говорить о дубителе, то в настоящее время около 85% шкур дубят, применяя соединения хрома(III) самостоятельно, или в сочетании с другими дубителями. При этом поглощение хрома(III) составляет 60-80%, а остальное его количество остается в стоках [55]. Значение предельно-допустимой концентрации по хром-иону составляет 0.005 мг/л, такой уровень ПДК достигается разбавлением сточных вод, что требует большого расхода чистой воды. Токсичность хромового дубителя вызывает необходимость поиска новых дубящих материалов. Альтернативой хромовому дубителю могут быть двойные соли сульфата титана(IV) и их сочетание с солями алюминия [56-59]. Потребность в новом дубителе составляет не менее 5 тыс.т/год. Результаты испытаний дубителя на ряде кожевенных предприятий показали, что он позволяет получить осветленные кожи для верха обуви и обеспечивает значительное улучшение экологии производства. Проведены исследования по нейтрализации растворов после высаливания дубителя нефелином с получением алюмокалиевых квасцов, которые могут быть использованы при комбинированном дублении кож [60].

С другой стороны, Кольский полуостров относится к региону, в котором сосредоточено большое количество объектов, постоянно нарабатывающих радиоактивные отходы (РАО), а также функционируют предприятия по производству цветных металлов – «Комбинат Североникель». Обезвреживание отходов этих объектов очень актуальная проблема, недаром она находится под постоянным вниманием не только российских, но и зарубежных специалистов.

Основными источниками образования РАО в области являются атомный подводный и ледокольный флот, а также Кольская АЭС. С началом массовой утилизации атомных подводных лодок (1999 г.) количество РАО резко возросло. По данным Росатома на сегодняшний день на Северном флоте накоплено более 10000 $м^3$ жидких радиоактивных отходов, общей активностью 256 Ки, из них 73% составляют низкоактивные отходы (НАО).

К ним относятся контурные воды судовых атомных реакторов, дезактивационные и промывные воды, образующиеся при санобработке спецодежды. При эксплуатации одной ядерной энергетической установки образуется 30 $м^3$ ЖРО/год при суммарной активности 0.15 Ки [61]. Постановлением Росатома с 2007 г запрещается сброс НАО в открытые водоемы и наиболее перспективным вариантом их утилизации является ионообменная сорбция, позволяющая реально сократить объемы ЖРО до тысячи раз.

Основное количество ЖРО Северного морского флота сосредоточено в хранилищах губы Андреевой и Гремихи. В Андреевой губе накоплено 2500 $м^3$, в Гремихе – 2000 $м^3$ ЖРО. Все хранилища находятся в крайне неудовлетворительном состоянии, и во избежание аварийных ситуаций требуется скорейшая переработка отходов. Накопленные ЖРО включают в себя радионуклиды ^{54}Mn и ^{60}Co, поступающие из продуктов коррозии оборудования, а также продукты деления – ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Испытания сорбента на основе фосфата титана на ФГУП «Атомфлот» показали перспективность его использования при очистке низкосолевых растворов от радиоизотопов стронция и цезия. Потребность ФГУП «Атомфлот» в сорбенте составляет 1-1.5 т/год.

Фосфаты и гидроксиды титана могут успешно использоваться при очистке стоков промывных вод гальванических производств. В области работают судоремонтные заводы («Севморпуть», СРЗ-10, СРЗ-35) в результате деятельности которых образуются промывные стоки, содержащие железо, никель и хром. При этом концентрация металлов по отдельным элементам в стоках достигает 20 мг/л. Предварительные исследования показали, что предлагаемые продукты успешно сорбируют цветные и тяжелые металлы из нейтральных и слабощелочных растворов, при этом емкость сорбента по вышеназванным элементам составляет 60-100 мг/г [62-66].

Потенциальным потребителем титансодержащих сорбентов могут стать предприятия, имеющие стоки цветных металлов. Комбинат «Североникель» является одним из крупнейших в России предприятий, перерабатывающий медно-никелевое сырье. Большие объемы производства сопряжены с образованием значительного количества производственных стоков, содержащих до 70 мг/л никеля и меди. Химическая очистка стоков методом

известкования позволяет снизить концентрацию никеля до 0.2 мг/л, а меди до 0.04 мг/л. Однако и в этом случае содержание тяжелых металлов в стоке в несколько раз превышает ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. Сорбционная доочистка стоков может быть экономически выгодна только при использовании недорогого и эффективного сорбента, в частности, фосфата титана, который благодаря своим техническим и сорбционным свойствам позволяет очищать сбросные растворы до содержания примесей менее 0.005 мг/л. Испытания сорбента по очистке стоков горнопромышленного концерна «Boliden» показали перспективность его использования. Потребность в фосфатах титана для реализации технологии доочистки стоков может соответствовать 3 т в год.

Титансодержащие сорбционные материалы хорошо работают на обезжелезивание воды. Согласно принятым санитарным нормам содержание общего железа в водопроводной воде не должно превышать 0.3 мг/л, но реально концентрация этого элемента в воде превышает норму в 5-10 раз и проблема обезжелезивания воды стоит очень остро. Испытания показали, что использование фосфата титана в качестве предфильтра очистки водопроводной воды позволяет снизить концентрацию железа до требуемых норм ПДК и коэффициент очистки при этом составляет 10^5.

Анализ результатов, полученных при очистке ЖРО и сточных вод промышленных предприятий, свидетельствует о перспективности организации производства дешевого и эффективного сорбента.

Перспективными технологиями, которые требуют проведения дополнительных исследований и проверку их результатов в опытно-промышленном масштабе, являются технологии получения сферогранулированных гидроксидов титана, которые предназначены для использования при очистке ЖРО от продуктов коррозии, а также поликомпонентных стоков, содержащих катионы цветных тяжелых металлов. Широкие области применения нанопористых титаносиликатов в качестве сорбентов, катализаторов, фотокатализаторов, молекулярных фильтров, аккумуляторных материалов и других предполагают изучение свойств новых материалов и условий применения. Сегодняшнее потребление подобных материалов, относящихся к высокотехнологичным продуктам, в России практически отсутствует, а мировое потребление растет по экспоненте и за последнее десятилетие превысило тысячу тонн. При этом рыночная

стоимость подобных материалов достигает сотен тыс. $ США за тонну. Все это позволит организовать экономически рентабельное производство с выпуском дорогой импортозамещающей продукции, а новые научные разработки создадут хорошие перспективы для его дальнейшего развития.

Данные по характеристике титансодержащей продукции, технологии которой уже разработаны, и перспективным функциональным материалам сведены в таблицу 2.9.

Таблица 2.9 – Характеристика продуктов и его области применения

Продукт	Состав	Степень подготовки к внедрению	Области применения
Основные продукты			
1. Очищенный сфен (минеральный продукт)	$CaSiTiO_5$	Технология внедрена	Компонент покрытия сварочных электродов
2. Атмосферо-стойкий пигмент-наполнитель (минеральный продукт) и ЛКМ на их основе	$CaSiTiO_5$	Технология проверена в опытно-промышленных условиях	Атмосферостойкие эмалевые и вододисперсионные краски, термостойкие герметики. Разработаны рецептуры.
3. Комплексные титановые дубители кож (синтетический продукт)	$(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O + NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Технология опробована в укрупненном масштабе, проведены испытания продукта на кожевенных предприятиях, получены положительные результаты	Позволит заменить токсичный хромовый дубитель на титановый дубитель, расширить ассортимент кож и решить экологические проблемы кожевенных производств
4. Композиционный сорбент на титанофосфатной основе (синтетический продукт)	$TiOHPO_4 + SiO_2 \cdot xH_2O$	Технология проверена в опытно-промышленном масштабе. Опытная партия сорбента работает на ОАО «Атом-флот» при очистке ЖРО низкой и средней радиоактивности	Утилизация ЖРО низкой и средней активности, очистка промышленных сточных вод
Перспективные продукты			
5. Нанопористые титаносиликаты (синтетические продукты)		Проводятся лабораторные исследования по синтезу и свойствам продуктов	Могут использоваться как сорбенты, катализаторы, фотокатализаторы, молекулярные фильтры для разделения газов и жидких продуктов, аккумуляторные материалы
6. Сферогранулированные	$TiO_2 \cdot xH_2O$	Проведены лабораторные	Сорбенты для глубокой очистки воды, продуктов

гидроксиды титана		исследования	коррозии при комплексной очистке ЖРО
7. Наноразмерные порошки диоксида титана, а также пленочные нанопокрытия диоксида титана на инертной подложке с фотокаталитическими свойствами	TiO_2 В качестве подложки для пленочных покрытий используют-ся чешуйки слюды	Проведены поисковые лабораторные исследования	Для удаления химических загрязнений из воздуха, грунта и воды, путем деструкции токсичных соединений, вызванной каталитическим воздействием коротковолновой областью солнечного спектра.
Побочные продукты (утилизация отходов сернокислотной технологии сфена)			
1. Кальций-силикатный пигментный наполнитель (из твердого остатка после вскрытия сфенового концентрата)	$CaSO_4$+ SiO_2+ TiO_2	Технология прошла стадию опытно-промышленных испытаний.	Используется в производстве строительных и лакокрасочных материалов, при получении ламината, линолеума и т.д. Разработаны рецеп-туры ЛКМ и сухих строительных смесей.
2. Алюмо-калиевые квасцы (из растворов после синтеза комплексной соли)	$(Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O)$ + $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Технология разработана в лаборатории	Используются в кожевенном производстве на операции додубливания жестких кож.

Следует отметить, что в основу данной технологии заложена идея создания гибкой технологической системы, когда один из продуктов может являться исходным сырьем для получения других. В частности, отработаны варианты получения титансодержащих продуктов (сорбенты, гидроксиды, титаносиликаты) из растворов титановой соли. Технология осуществляется по малоотходному варианту с утилизацией технологических отходов в виде товарных продуктов.

По итогам рассмотрения известных методов сернокислотной переработки сфенового концентрата и физико-химических исследований нового варианта разложения концентрата можно сформулировать следующие выводы:

1. Анализ основных схем сернокислотной переработки сфена и ранее проведенное физико-химическое исследование системы TiO_2-SO_3-H_2O позволили обосновать принципиальную возможность нового варианта разложения сфена без промежуточной стадии выделения СТМ.

2. С целью повышения извлечения TiO_2 в жидкую фазу рассмотрено влияние условий измельчения сфена на физико-химические свойства измельченного материала. Показано, что измельчение материала

сопровождается нарушением структурного порядка зерна, что ведет к увеличению удельной поверхности и повышению химической активности поверхностного слоя. Наибольшее преобразование поверхности характерно для частиц сфена, измельченного методом истирания.

3. Изучена сульфатизация сфенового концентрата разбавленной серной кислотой концентрации 400-600 г/л H_2SO_4. Титан(IV), концентрирующийся в жидкой фазе, находится преимущественно в молекулярно-дисперсном состоянии в виде мономерных сульфатных комплексов, обеспечивающих высокую стабильность системы к формированию титансодержащей твёрдой фазы. Определены константы скорости реакции растворения сфена и влияние на их показатель дисперсности исходных частиц минерала. Скорость разложения титанита в гетерогенной системе лимитируется скоростью внутридиффузионной стадии процесса, которая включает не только доставку реагента через слой продуктов реакции, находящихся на поверхности частиц титанита, но и необходимость разрушения его кристаллической решётки. Показана целесообразность проведения процесса разложения сфена по жидкофазному варианту, позволяющему получать стабильные сернокислые титансодержащие растворы, пригодные для синтеза многофункциональных материалов. Рассмотрены варианты утилизации кальциево-силикатного остатка.

4. Основное преимущество предлагаемого общего технологического решения по переработке сфенового концентрата для получения синтетической продукции различного назначения заключается в том, что оно основано на использовании при их синтезе одного и того же промежуточного продукта – титансодержащего прекурсора. Представлены основные характеристики возможных титансодержащих продуктов и области их применения.

В данной работе из предложенной схемы переработки сфенового концентрата рассмотрены вопросы изучения синтеза и свойств титансодержащих продуктов, обладающих сорбционными свойствами, а именно фосфатов и гидротированных оксидов титана.

Глава 3. НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОФОСФАТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Научное обоснование синтеза фосфатов титана

Потребности промышленности в ионообменных материалах, обладающих высокой сорбционной способностью, термической и радиационной стойкостью, послужили причиной возрождения интереса к неорганическим ионитам. Среди этого класса ионитов определенное место занимают соединения фосфатов металлов, и в частности, фосфаты титана. К настоящему времени синтезировано и изучено большое количество фосфатов титана различного химического состава. Поскольку в данной работе рассмотрены вопросы получения фосфатов титана при реализации сернокислотной технологии сфенового концентрата, принципиально важно обсудить имеющиеся данные о поведении титана(IV) в сульфатных растворах, поскольку состояние титана(IV) в растворах обуславливает состав и структуру твердой фазы фосфата титана.

3.1.1. Поведение титана(IV) в сульфатных растворах

В сернокислых растворах титан(IV) может находиться в форме комплексных ионов, а также в коллоидно-дисперсном состоянии [67]. Превалирование той или иной формы зависит от условий получения и хранения раствора, а также концентраций титана(IV) и серной кислоты. При концентрации H_2SO_4<0.25 моль/л доминируют катионные формы $Ti(OH)_3^+$, повышение концентрации кислоты приводит к образованию электронейтральных частиц $TiOSO_4$, а при кислотности раствора >3 моль/л преобладают анионные комплексы $TiO(SO_4)_2^{2-}$ [68-69].

В водных сернокислых растворах существование ионов Ti^{4+} невозможно, т.к. он существует в виде гидратных комплексов $Ti(H_2O)_6^{4+}$, подвергающихся гидролизу с депротонацией [70].

Вопрос о существовании ионов титанила TiO^{2+} до сих пор является дискуссионным. Наличие TiO^{2+} в разбавленных растворах доказывается косвенными методами через потенциометрическое титрование, ионный

обмен, электромиграцию и реакции комплексообразования [70-74]. Более поздние работы, основанные на современных инструментальных методах, не внесли ясность в этот вопрос. Так, при изучении оксихлоридных растворов титана(IV) методом Raman спектроскопии, авторы не обнаружили Ti=O связи в соединениях [75], в то время как методами ЯМР и ИК спектроскопии показана возможность существования титанил-иона в таком растворе [76].

В сульфатных растворах SO_4^{2-}-ион вступает с Ti(IV) в реакции ступенчатого комплексообразования. Природа комплексов зависит от концентрации ионов водорода [77]. Катионные сульфатные комплексы титана(IV) $Ti(OH)SO_4^+$ в разбавленных растворах обнаружены методами полярографии и электромиграции [78]. Появлению сульфатного комплекса предшествует протонация TiO^{2+} с образованием неустойчивого иона $TiOH^{3+}$, стабилизируемого SO_4^{2-} - ионами.

$$TiO^{2+} \rightarrow TiOH^{3+} \rightarrow Ti(OH)SO_4^+$$

Методом ионного обмена [79] установлено, что соединения титана(IV) в разбавленных растворах находятся в равновесном состоянии, которое характеризуется следующими уравнениями:

$$Ti(OH)_3^+ + H^+ \leftrightarrow Ti(OH)_2^{2+} + H_2O;$$

$$Ti(OH)_3^+ + HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_3HSO_4];$$

$$Ti(OH)_2^{2+} + HSO_4^- \leftrightarrow [Ti(OH)_2HSO_4]^+$$

При этом основное количество титана(IV) в разбавленных растворах находится в виде частиц, имеющих брутто-формулу двухводного титанилсульфата, но с разным числом гидроксильных групп и различными положительными зарядами [80]. При pH<1.4 в реакцию комплексообразования с сульфат-ионами вступают катионы титана, имеющие величину заряда меньше 2, поэтому при этой кислотности комплексный ион с эквимолярным отношением $Ti:SO_4^{2-}$ имеет отрицательный заряд [81].

Близость свойств растворов микро- и макроконцентраций, установленная различными методами [82-83] позволила характеризовать изменение свойств в растворах макроконцентраций как следствие полимеризации его гидроксокомплексов с образованием многоядерных

комплексов с оловой связью, наличие которых обуславливает коллоидные свойства раствора. Методом pH-метрии и диализа показана возможность существования ионов $Ti(OH)_3HSO_4$, $Ti(OH)_2^{2+}$, $Ti(OH)_3^{+}$, $Ti(OH)_2SO_4$ [83]. Однако это не исключает возможности образования ди-, три- и полиионов за счет имеющихся в растворе ионов. Структура и механизм образования полиионов подобны механизму образования полиионных агрегаций с получением полимерных оксокомплексов. Авторы [84-85] считают, что соединения титана(IV) в сернокислых растворах находятся в форме сульфотитановой кислоты и гидроокиси титана. В работе [86] высокая кислотность растворов соединений титана(IV) объясняется тем, что Ti(IV) в растворе находится в анионной форме $TiO(OH)SO_4^-$ и в виде нейтральных молекул $TiOSO_4$. Гидролитические превращения этих комплексов ведут к образованию катионных форм титана.

Сернокислые соединения титана(IV) склонны к проявлению коллоидных свойств, что обусловлено процессом полимеризации в растворах [87-90]. Полимерное строение посредством кислородной связи обнаружено в твердых соединениях титана –O-Ti-O-Ti- и >Ti-O-Ti< [91]. Процесс полимеризации в растворах, также как и при кристаллизации твердых фаз, связан с образованием гидроксильных, кислородных и сульфатных мостиков. Помимо цепных и линейных, полимеры могут быть разветвленными и циклическими. Циклы, в свою очередь, соединяются между собой мостиковыми связями и участвуют в реакциях без изменения внутренней структуры многоядерной частицы [92]. Титановые полимеры построены из элементарных одноядерных единиц с непрочными связями, которые в соответствующих условиях, например при нагревании, легко расщепляются, переходя в линейные полимеры, способные к образованию пространственной сетки и реагирующие как простые ионы [93-94]. Возникновение полимеров начинается с концентрации Ti(IV)>$1\cdot10^{-4}$ моль/л и уже при $1\cdot10^{-2}$ моль/л титан(IV) существует преимущественно в виде полимеров [80].

Серная кислота, обладая дегидратирующим действием, способствует агрегации мицелл, и вязкость при ее добавлении увеличивается в большей степени, чем под влиянием увеличения концентрации титана(IV) [95]. Образование гидроксильных мостиков (оляция) происходит в результате замены SO_4-мостиков. При дальнейшем гидролизе возможна конденсация

гидроксильных групп с выделением воды и возникновение оксомостиков (оксоляция). Такие полимеры образуют структуру, в которой атомы титана связаны двумя кислородными мостиками. С уменьшением кислотности растворов полимеризация частиц усиливается, в то время как вязкость растворов снижается, что связано с изменением формы полимеров от трехмерной к цепочечной вследствие повышения концентрации гидроксильных групп за счет гидролиза. В результате образования гидроксомостиков полимеры теряют химическую активность. Полимеризация в определенной степени ответственна за наличие в растворе реакционно-пассивных форм титана(IV) [96].

В работах [89, 97] установлено, что степень полимеризации титана(IV) в растворе зависит от кислотности среды. Большая часть титана(IV) – 70-75% находится в форме реакционно-неактивных гидролизованных полимеров. Их доля понижается с уменьшением концентрации Ti(IV) и увеличивается с ростом pH. Увеличение концентрации SO_4^{2-}-иона резко отражается на содержании неактивных форм. Чем больше гидролизован титан(IV) в растворе, тем выше его пассивность. Даже при значительной кислотности раствора содержание пассивных форм составляет порядка 20%. Важное значение для реакционной способности титана(IV) имеет история раствора, включая историю исходного твердого продукта. Чем больше кислотность среды, из которой выделен продукт, тем более активным будет титан(IV) в растворе.

Другая точка зрения [98-99] о состоянии титана(IV) в сернокислых растворах, основанная на измерении светорассеяния, указывает на то, что в концентрированных по титану(IV) и серной кислоте растворах основное количество титана находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Этим определяется устойчивость растворов при длительном хранении. При исследовании равновесий между ионно-молекулярными и коллоидными формами титана(IV) в сернокислых растворах в зависимости от концентрации TiO_2 (100-200 г/л) было установлено, что устойчивыми являются растворы с коэффициентом распределения вышеназванных форм менее 0.1. Это условие соблюдается для концентрированных растворов при температуре менее 60^oC [95].

Противоречивость литературных данных о составе и структуре соединений титана(IV) в сернокислых растворах обусловлена с одной стороны, ступенчатым гидролизом соединений титана и с другой - продукты гидролиза могут подвергаться диссоциации, комплексообразованию и полимеризации. Вследствие этого состав раствора в значительной степени определяется условиями его синтеза (температура, pH среды, концентрация компонентов в растворе).

3.1.2. Особенности синтеза фосфатов титана

В последнее время возрос интерес к фосфатам титана (TiP), как ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжёлых металлов. Структура фосфатов титана и соответственно его функциональные свойства, в частности сорбционная способность, зависят от условий синтеза фосфатного прекурсора: исходного соотношения реагентов, состояния ионов в исходных растворах этих реагентов, способов и условий их осаждения, продолжительности созревания геля, условий его промывания и высушивания [100-101]. Температура, кислотность среды, время синтеза являются главными факторами, определяющими структуру и свойства фосфатов титана.

Способы получения такого сорбента и его свойства достаточно подробно описаны в литературе [102-104]. Чаще всего, синтез титанофосфатного прекурсора осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота [105-106]. Другой способ основан на обработке свежеосаждённого гидроксида титана(IV) ортофосфорной кислотой [107]. Реже синтез проводят из растворов с низкой концентрацией реагентов (золь-гель метод) [108-110]. Последующие операции обработки прекурсоров связаны с переводом сорбционного материала в состояние, удобное для эффективного использования.

В зависимости от условий осаждения можно получать аморфные или кристаллические продукты с различным P:Ti отношением. Чем больше это соотношение, тем больше обменных протонов содержит материал и тем большей сорбционной емкостью он обладает. На сегодняшний день известно

более 30 видов фосфата титана различных химических композиций и структуры.

Аморфные TiP получают при быстром осаждении из кислых растворов титана(IV) разбавленной фосфорной кислотой [109]. Независимо от расхода фосфорной кислоты в конечных продуктах отношение P:Ti <2 [111]. Такие гели могут быть представлены общей формулой $Ti(OH)_{4-2x}(HPO_4)_x \cdot yH_2O$. Они имеют развитую удельную поверхность и неупорядоченную структуру, что позволяет им проявлять ионообменную способность к катионам больших размеров. К недостаткам аморфных TiP следует отнести трудность получения продуктов с воспроизводимыми свойствами и их низкую гидротермическую стабильность по сравнению с кристаллическими материалами [101].

Последующее нагревание синтезированного аморфного геля в среде разбавленной или концентрированной фосфорной кислоты позволяет перевести гель в кристаллическое состояние. Подбирая условия синтеза можно получить материалы различной структуры. Например, авторы [105, 112-114] описывают возможность получения α- и ɣ- TiP, имеющих слоевую структуру. При использовании 1M H_3PO_4 образуются кристаллические фазы с межслоевым расстоянием 7.6, 10.1 Å - α-фаза TiP –$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ и 11.6 Å – $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot xH_2O$ ɣ-фаза TiP. Увеличение реакционного времени до 7 дней ведет к полному исчезновению ɣ-фазы, а увеличение отношения P:Ti до 4 ведет к формированию монофазы α-TiP с межслоевым расстоянием 10.1 Å. Эта фаза осаждается и при обработке гелей 10M фосфорной кислотой в течение 50 ч [113]. При использовании 15.5-17M H_3PO_4 конечный продукт представляет собой композицию состава $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot xH_2O$, которая фактически является смесью двух фаз: $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot 2H_2O$- β-TiP и $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot xH_2O$ - ɣ-TiP. α-TiP-фаза термодинамически устойчивее, чем γ-TiP. Это объясняет переход γ-фазы в α-TiP, при длительном контакте с раствором H_3PO_4 при низких температурах синтеза. Трансформация проходит через растворение γ-фазы и последующее осаждение α-фазы. Кристаллический фосфат титана может быть получен при медленном разложении фторида титана в присутствии H_3PO_4 . Главный недостаток этого синтеза – низкая скорость процесса, обусловленная стабильностью титанофторидного комплекса и трудностью удаление HF [115]. Известны методы прямого осаждения кристаллического фосфата титана из растворов,

полученных растворением металлического титана в H_3PO_4. В этом случае образуется водорастворимый фосфат Ti(III), который превращается в фосфат Ti(IV) окислением на воздухе. Этот метод требует больших излишков H_3PO_4, а процесс растворения металлического титана протекает очень медленно [116].

Известны два слоевых кристаллических фосфата титана с низким содержанием фосфора (P:Ti=1). Один из них – $Ti_2O_3(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ получен автоклавным разложением титаната натрия $Na_2Ti_3O_7$ фосфорной кислотой в течение 30 дней при температуре 130°C [117], другой – $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ – был синтезирован в гидротермальных условиях с использованием анатаза, тетраметиламмония и 85% H_3PO_4 [118].

Детальное изучение структуры слоистых фосфатов титана [119-120] показало, что атомы титана координируют атомы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров PO_4. Три атома кислорода фосфатной группы связаны с тремя различными атомами металла, а оставшийся кислород фосфатной группы связан с протоном и размещается в межслоевом пространстве. Слои удерживаются между собой силами Ван-дер-Ваальса и располагаются в шахматном порядке, образуя сетку с гексогональными полостями. В центре этих полостей находятся молекулы воды, связанные водородными связями с фосфатными группами (рисунок 3.1). Слабость этих связей обеспечивает подвижность слоев, которые могут расширяться при вхождении крупных катионов [121-122]. Возможность замещения водорода фосфатных групп или внедрения органических молекул в межслоевое пространство ведет к получению новых композиций фосфатов титана с различными свойствами [123-125].

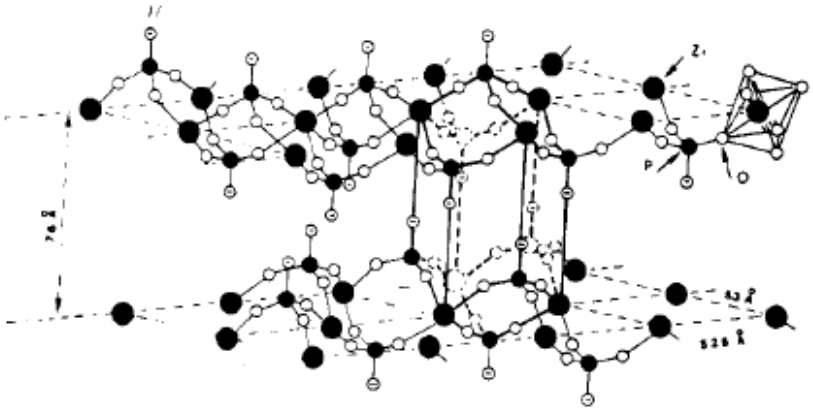


Рисунок 3.1 – Идеализированная структура фосфата титана [104]

Очевидно, что кристаллизация слоевых фосфатов титана длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий синтеза и

большого расхода реагентов. Снижение концентрации фосфорной кислоты ведет к получению кристаллических TiP каркасной структуры. Так, взаимодействие $TiCl_4$ и H_3PO_4 концентрации 1.0-4.4 М автоклавном режиме при температуре 190^oC сопровождается образованием фаз π- и ρ- TiP, имеющих одинаковую структуру и химическую композицию – $Ti_2O(PO_4)_2 \cdot H_2O$, но различные параметры кристаллической решетки [126]. В структуре таких материалов имеются каналы, один из которых формируется посредством связи четырех октаэдров титана и четырех тетраэдров фосфора, а другой образуется за счет связи двух Ti_2O групп и двух фосфатных групп. Такие сорбенты обладают ионоситовым эффектом: внутренние полости слишком малы для крупных катионов, но достаточные для щелочных ионов.

Несмотря на интенсивные исследования, проводимые в области синтеза слоевых и каркасных TiP, они не нашли применения в промышленности в связи со сложностью синтеза, а следовательно высокой ценой конечных продуктов и ограниченностью области применения. Такие сорбционные материалы имеют низкую удельную поверхность порядка 30-50 $м^2/г$ и небольшой общий объем пор при строгой упорядоченности структуры, а следовательно проявляют селективные свойства к катионам малых размеров. Например, эффективно удаляя катионы калия, натрия и лития из водных сред, они с трудом обменивают катионы цезия и цветных металлов [127].

Для повышения сорбционной способности в последние годы применяют темплатный метод синтеза [128-129], который позволяет получать фосфаты титана мезо- и макропористой структуры. Темплатный синтез заключается в гидролизе и поликонденсации титановых соединений в присутствии органического темплата, в качестве которого могут выступать поверхностно-активные вещества, эмульсии полимеров, органические амины. Образующиеся полигидроксокомплексы организуются вокруг органического темплата, и после его удаления, формируется материал с упорядоченным размером пор [130-131]. Процесс синтеза достаточно сложный и существуют несколько главных факторов, которые являются определяющим при структурировании материала. Во-первых, это выбор органического темплата. Так например, в случае использования $TiCl_4$ как неорганического прекурсора, в качестве темплата подбирают анионные ПАВ, а алкоксиды титана наиболее подходят для синтеза в присутствии катионных ПАВ [132-133]. В случае использования аминов, в зависимости от длины цепи темплатирующих

агентов, получаются TiP ламинарной или гексаганальной структуры [134-135]. Сложность процедуры синтеза можно продемонстрировать на следующем примере: к 1М раствору $TiCl_4$ добавляется 2М раствор H_3PO_4 и смесь выдерживается при перемешивании в течение 24 ч. После отделения фильтрацией, аморфный прекурсор TiP промывается разбавленной фосфорной кислотой, водой и сушится при комнатной температуре в течение 48 ч. Высушенный осадок вводится в 25% раствор гидроксида тетраметиламмония для создания требуемой щелочности суспензии (pH=11-14). Далее в суспензию вводится ПАВ и смесь при перемешивании термостатируется 5 ч при 65^{o}C. Затем вводится 2 М фосфорная кислота до значения pH=1-5 и суспензия выдерживается еще 2 дня при 65^{o}C. Отделенный центрифугированием титанофосфатный прекурсор промывают кислотно-спиртовым экстрагентом для удаления ПАВ и прокаливают при 400-500^{o}C для формирования мезопористой структуры [133]. Во-вторых, необходимо строго соблюдать концентрационные параметры синтеза и pH среды, которые определяют процессы гидролиза и поликонденсации в системе. И в третьих – это выбор метода удаления темплата. Как правило, для этих целей используют температурную обработку или кислотно-спиртовую экстракцию. Низкая температурная стабильность органо-неорганической композиции часто ведет к разупорядочиванию или коллапсу структуры. Экстракционные методы не позволяют полностью удалить органическую фазу, что ограничивает область применения материалов в некоторых областях.

Литературный обзор получения кристаллических материалов показывает, что процессы синтеза достаточно сложны и часто требуют использования дорогих реагентов или специального оборудования, характеризуются низкой скоростью проведения практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков. Кроме того, трудность получения материалов в гранулированном виде ограничивает их применение в качестве сорбционных материалов.

Возрождение интереса к получению аморфных материалов обусловлен простотой синтеза, который протекает в мягких условиях, а следовательно, более экологически привлекателен. Кроме того, аморфные материалы легче подвергаются гранулированию.

TiP в аморфной форме получают осаждением разбавленной фосфорной кислотой из титансодержащих растворов при невысокой температуре. Как правило, они имеют слабо сформированную слоевую структуру. Неупорядоченность структуры ведет к появлению большого числа активных сорбционных центров, расположенных на большом расстоянии друг от друга. Образующаяся система пор и каналов позволяет без значительных стерических затруднений включать в ионообменные процессы катионы больших размеров.

Варьируя условия синтеза можно получать продукты с различным соотношением фосфора и титана. Как правило, это отношение меньше 2 и определяется количеством гидроксильных групп в конечном продукте. Наряду с ОН-группами в аморфных соединениях присутствуют гидро- HPO_4^{2-} и дигидро- $H_2PO_4^-$ фосфатные группы. Катионообменная способность материалов увеличивается с увеличением количества фосфора в составе TiP, в то время как анионообменная способность определяется числом гидроксильных групп, связанных с титаном [136]. Мольное соотношение реагентов в реакционной среде определяет природу функциональных групп. Синтез из разбавленных по титану растворов и мольном отношении P_2O_5:TiO_2=1.5-2:1 ведет к образованию гидроксоформ гидрофосфата фосфата титана, в котором P_2O_5:TiO_2=1:1- $Ti(OH)_2HPO_4 \cdot xH_2O$. Увеличение количества вводимого фосфора до P_2O_5:TiO_2=30:1 сопровождается образованием фосфата титана, у которого наряду с гидро- присутствуют дигидрофосфатные группы $Ti_4O_2(HPO_4)_3(H_2PO_4)_3(OH)_3 \cdot 6H_2O$ [137]. В тех же условиях авторами [138] получено соединение состава $Ti_4O_2(HPO_4)_3(H_2PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$, ионообменная способность которого по катионам меди составляет 7.5 мг-экв/г. Чем меньше исходная кислотность титансодержащего раствора, тем большее количество осадителя требуется. Чем больше концентрация исходных реагентов, тем меньше гидроксидных групп в конечном TiP [139]. При введении на синтез водного раствора H_2O_2 в качестве ингибитора реакции полимеризации при мольном отношении P_2O_5:TiO_2=0.3-0.4:1 получают TiP, в структуре которого преобладают $H_2PO_4^-$ фосфатные группы. Увеличение содержания фосфора в реакционной смеси до P_2O_5:TiO_2=0.5-0.7:1 в данных условиях приводит к перераспределению типов функциональных групп и преобладанию HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} групп [140].

В качестве осадителя можно использовать не только фосфорную кислоту, но и ее соли. Так, авторы показали возможность применения Na_2HPO_4 в качестве фосфорсодержащего реагента [141]. Мольное отношение титана к фосфору в конечном продукте 1:0.35. При использовании аммонийной соли фосфорной кислоты -$(NH_4)_2HPO_4$ ион аммония входит в структуру соединения, ухудшая сорбционные свойства фосфата титана по отношению к щелочным катионам [142].

К аморфным фосфатам титана относятся и оксогидроксофосфаты титана (НТР) с общей формулой $TiO_{(1+x)}(OH)_{2(1-x-y)}$ $(HPO_4)_y \cdot nH_2O$. Один из методов получения такого фосфата описан в работе [134]. Смесь реагентов, состоящую из 25% гидроксида тетраметиламмония, анатаза и 85% фосфорной кислоты выдерживали в течение трех дней при температуре 160^oC. Образовавшийся осадок промывали водой и сушили на воздухе. Для перевода соединения в водородную форму его обрабатывали концентрированной фосфорной кислотой в течение 5 дней. Конечный продукт имел мольное отношение Ti:P=1:1 и проявлял свойства слоевых фосфатов титана.

Анализ литературных данных свидетельствует, что при синтезе аморфных TiP, получаемых обычно осаждением из водных растворов фосфорсодержащими реагентами, образуются соединения переменного состава, свойства которых зависят от многих факторов: концентрации и соотношения реагентов, кислотности среды, продолжительности процесса и др. Поэтому при синтезе подобных ионитов для получения соединений с воспроизводимыми свойствами необходимо уделять тщательное внимание каждой стадии процесса.

3.2. Физико-химическое обоснование синтеза титансодержащего прекурсора из растворов сульфата титана(IV)

Для физико-химического обоснования синтеза TiP необходимо было определить основные параметры, влияющие на состав и свойства промежуточного и конечного продукта.

3.2.1. Влияние концентрации и расхода фосфорной кислоты на состав и свойства формирующейся фазы фосфата титана

Для синтеза фосфата титана использовали титановый раствор, полученный при разложении сфенового концентрата состава г/л: TiO_2 – 99.6, H_2SO_4 – 500, который нагревали до 70°С, и медленно при перемешивании вводили фосфорную кислоту заданной концентрации из расчета достижения мольного отношения TiO_2:P_2O_5=1:1. Процесс введения фосфорной кислоты сопровождается образованием твёрдой фазы - фосфата титана. По окончании дозировки кислоты суспензию перемешивали 4 часа и выдерживали 24 часа для формирования осадка. Полученный осадок отделяли фильтрованием, промывали его на фильтре 5% H_3PO_4 для удаления излишней серной кислоты, затем водой до значения pH 2.5-2.8 и сушили вначале на воздухе, а затем при температуре 60°С.

Сорбционную способность исследуемых образцов определяли в статических условиях (СОЕ) по следующей методике [143]. В 20 мл раствора, содержащего 10^{-3} моль/л катиона сорбируемого металла, добавляли опытный образец сорбента, количество которого соответствовало отношению Т:Ж=1:200. Контакт компонентов осуществляли с помощью перемешивающего устройства GFL-3005 в течение 8 часа. Затем отработанный материал отделяли фильтрованием от очищаемого раствора. В фильтрате определяли остаточное содержание катионов и рассчитывали степень поглощения элемента (в %), а также коэффициент распределения между жидкой и твердой фазой (K_d, мл/г).

$$K_d = \frac{C - Ce}{Ce} \cdot \frac{V}{m},$$

где С и C_e – исходная и равновесная концентрация элемента в растворе (мг/л), V – объем раствора (мл), m – масса сорбента (г).

В таблице 3.1 представлен химический состав продуктов, осажденных фосфорной кислотой. Снижение концентрации осадителя ведет к уменьшению содержания фосфора в конечных продуктах.

Таблица 3.1 – Химический состав и сорбционные характеристики TiP, выделенного при различной концентрации H_3PO_4

H_3PO_4, %	Состав фильтратов, г/л		Состав осадков, %			TiO_2:P_2O_5, моль	K_d, мл/г	
	TiO_2	P_2O_5	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3		Cs^+	Sr^{2+}
85	-	132.94	27.34	48.51	0.29	1:1	1100	1630
65	-	94.52	30.81	41.01	0.21	1:0.75	1000	1570
45	-	76.97	32.57	29.48	0.18	1:0.51	205	233
25	0.2	63.13	33.72	27.51	0.12	1:0.46	177	206

При использовании 85% и 65% H_3PO_4 осадок TiP представляет собой порошки со слабо выраженной кристаллической структурой. Дальнейшее снижение концентрации H_3PO_4 ведет к формированию в процессе синтеза преимущественно рентгеноаморфного осадка.

По данным РФА TiP, полученные при осаждении 85% H_3PO_4 и прокаленные до 850°С, представляют собой чистую фазу TiP_2O_7 (рисунок 3.2). При использовании 65% кислоты в конечном прокаленном продукте

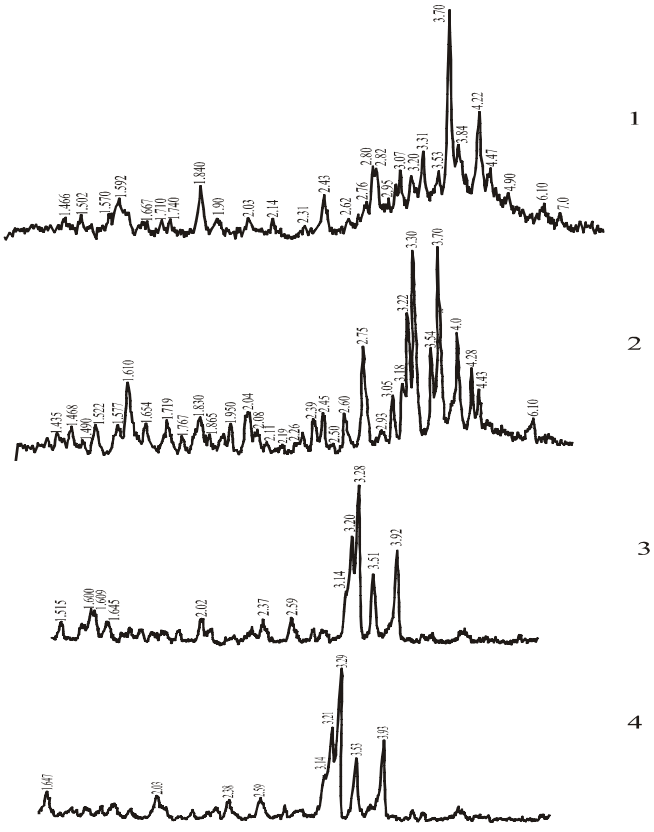


Рисунок 3.2 – РФА анализ прокаленных образцов фосфата титана, выделенных с использованием H_3PO_4 концентрации: 1 – 25%, 2 – 45%, 3 – 65%, 4 – 85%

наряду с пирофосфатной фазой появляется фаза, идентифицирующаяся как $Ti_2O(PO_4)_2$. При дальнейшем снижении концентрации осадителя доля этой фазы возрастает и при использовании 25% фосфорной кислоты фаза $Ti_2O(PO_4)_2$ является преобладающей в составе прокаленного титанофосфатного осадка.

На термограмме осадка, выделенного с использованием 85% H_3PO_4, наблюдается один экзотермический эффект, связанный с образованием пирофосфата титана [144-145] (рисунок 3.3). В остальных случаях ДТА-кривые характеризуются наличием 2-х экзотермических пиков в области изменения температур 718 и 732°С, соответствующих трансформации фосфатов титана в фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и TiP_2O_7. Согласно кривым потери массы при использовании концентрированной фосфорной кислоты теряется 2.1 моль H_2O, в случае 25% H_3PO_4, потери массы соответствуют 3.6 молям H_2O.

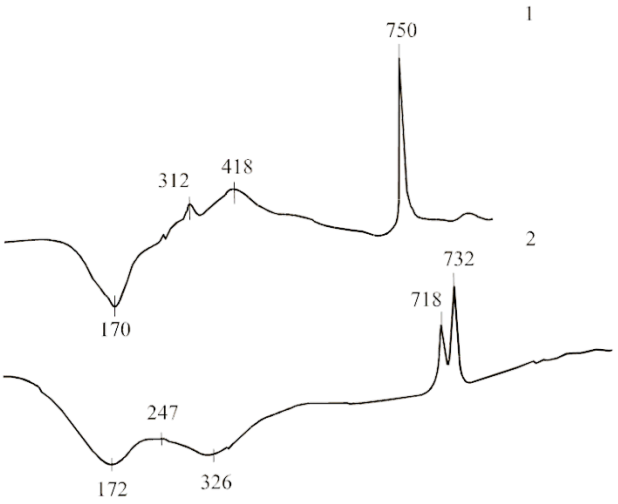


Рисунок 3.3 – Термограммы осадков, выделенных из растворов сульфата титана(IV) фосфорной кислотой концентрации 85% (1) и 45% (2)

Изотермы БЭТ исследованных образцов относятся к IV типу с петлей гистерезиса при p/p_0=0.85, что обусловлено капиллярной конденсацией (рисунок 3.4).

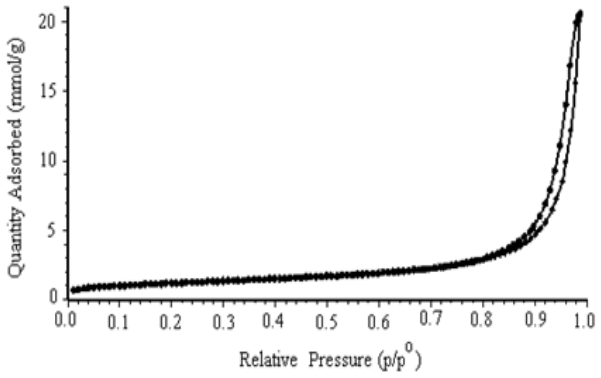


Рисунок 3.4 – Изотерма адсорбции-десорбции образца фосфата титана, осажденного 45% H_3PO_4

Результаты стандартного анализа изотерм адсорбции-десорбции приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Поверхностные свойства осадков

H_3PO_4, %	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, нм
85	80.9	0.5431	0.0032	23.0
65	95.4	0.6296	0.0020	24.4
45	122.0	0.6345	0.0015	25.4
25	126.2	0.7094	0.0012	27.4

Согласно полученным данным, снижение концентрации осадителя способствует увеличению общего объема пор и среднего диаметра пор, при этом доля микропор уменьшается. Кривая распределения пор для образца, осажденного 85% H_3PO_4, представляет собой широкую кривую, свидетельствующую о значительной неоднородности поровой системы. Использование разбавленной фосфорной кислоты ведет к сужению кривой распределения, но и в этом случае поровая система представлена широкими и узкими мезопорами (рисунок 3.5). Такая пористость способствует проявлению универсальных ионообменных свойств сорбента, т.е. способность поглощать катионы различных размеров без существенных стерических затруднений

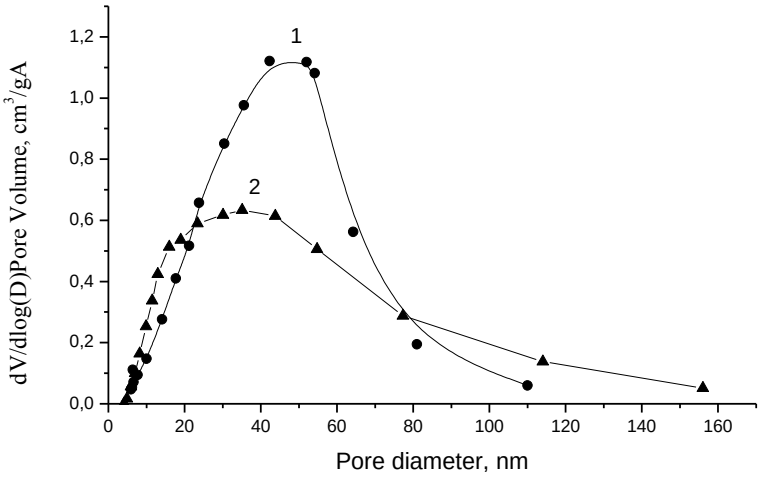


Рисунок 3.5 – Кривая распределения пор для образцов фосфата титана, выделенных с использованием 25% (1) и 85% (2) H_3PO_4

Состав и поверхностные свойства синтезированных образцов оказывают влияние на их сорбционные свойства. Лучшей сорбционной активностью обладают продукты, полученные с использованием 85% и 65% фосфорной кислоты (рисунок 3.6). При использовании разбавленной кислоты осадки имеют меньшее количество функциональных групп и обладают меньшей сорбционной способностью. В этом случае, коэффициент распределения снижается на порядок по сравнению с сорбентами, полученными с использованием концентрированной кислоты (таблица 3.1).

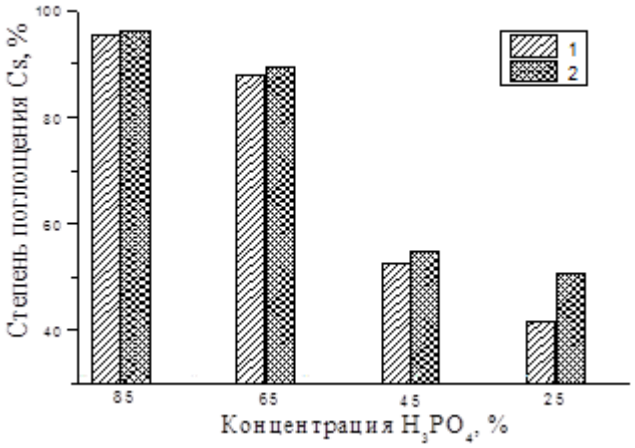


Рисунок 3.6 –
Сорбционная способность фосфата титана по отношению к иону Cs.
1 – H-форма сорбента,
2 – Na-форма сорбента

Использование в качестве осадителя 85% H_3PO_4 ведет к загустеванию реакционной массы, что влечет за собой определенные трудности при отделении осадка. Снижение концентрации осадителя до 65% H_3PO_4 практически не оказывает влияния на сорбционные свойства конечного TiP, но приводит к увеличению скорости фильтрования, что в свою очередь, ускоряет дальнейшую отмывку осадка от маточного раствора. Перевод сорбента в Na-форму незначительно увеличивает сорбционную способность продукта, но способствует повышению устойчивости сорбента к разрушению под воздействием очищаемых вод. Кроме того, щелочная промывка сорбента позволяет значительно сократить объемы промывных вод без изменения свойств сорбента. На основании физико-химических данных и сорбционных свойств конечных продуктов для дальнейшей работы была выбрана концентрация фосфорной кислоты 60-65%.

Для изучения влияния расхода фосфорной кислоты на состав и свойства TiP было выбрано несколько титансодержащих растворов, полученных при разложении сфенового концентрата с кислотным фактором 4.9. Расход осадителя соответствовал TiO_2:P_2O_5=1:1-2 (моль), концентрация фосфорной

кислоты – 60%. Данные по способу получения и составу конечных продуктов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Условия синтеза, состав и сорбционные свойства фосфата титана

№	Условия синтеза		Состав осадка			СОЕ, мг/г	
	TiO_2:P_2O_5 (моль)	TiO_2:H_2SO_4 (г/л)	TiO_2 %	P_2O_5 %	TiO_2:P_2O_5 (моль)	Sr^{2+}	Cs^{+}
1	1:1	70:343	31.94	33.44	1:0.59	132.5	196.2
2	1:1	85:420	30.83	38.30	1:0.70	157.8	228.3
3	1:1	102:500	30.58	39.62	1:0.73	163.9	236.1
4	1:1.5	70:343	31.45	36.28	1:0.65	158.1	216.0
5	1:1.5	85:420	30.49	38.97	1:0.73	146.3	239.1
6	1:1.5	102:500	30.12	40.10	1:0.75	135.9	241.2
7	1:2	70:343	30.60	41.28	1:0.76	124.8	243.9
8	1:2	85:420	30.54	42.82	1:0.79	111.5	249.4
9	1:2	102:500	29.90	43.52	1:0.82	108.2	249.9

Полученные данные свидетельствуют об определенном сходстве и различии синтезированных TiP. Образцы, полученные при мольном расходе фосфорной кислоты 1-1.5 к титану, рентгеноаморфны, увеличение расхода ведет к образованию TiP со слабокристаллической структурой. Изучение таких структур рентгенографическими методами крайне затруднительно. Согласно данным химического анализа с повышением расхода фосфорной кислоты в сульфатный титановый раствор одинакового состава увеличивается количество фосфора в твердой фазе. При увеличении концентрации титана в исходном растворе наблюдается аналогичная зависимость (рисунок 3.7). Такая закономерность может быть обусловлена, как присутствием свободной H_3PO_4 в продуктах, так и наличием разных типов функциональных фосфорсодержащих групп.

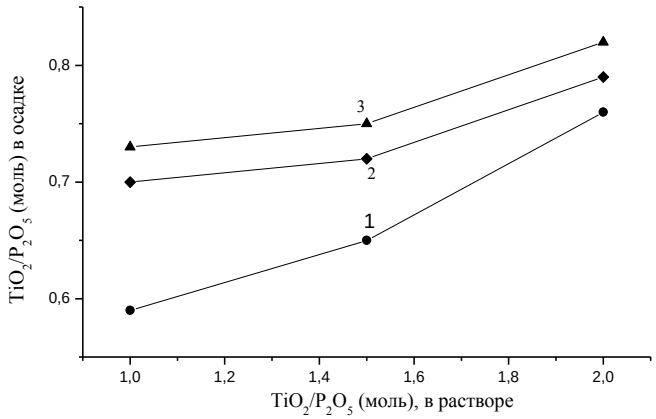


Рисунок 3.7 – Зависимость между составом исходных растворов и конечных продуктов. Концентрация TiO_2 в растворе, (г/л): 1 – 70, 2 – 85, 3 – 102

^{31}P ЯМР исследования показали, что для всех образцов наблюдается широкий пик в области -5÷-40 ppm, что связано с аморфной природой соединений и обусловлено перекрыванием сигналов от колебаний различных фосфатных групп (рисунок 3.8). Математическое моделирование с помощью программы Spinsight позволило провести разложение спектров и выделить 3 пика в области ≈ -5, -13, - 24 ppm. Эти пики соответствуют различному окружению фосфора в продуктах (рисунок 3.9). Отсутствие характеристического отклика при 0 ppm, предполагает, что в образцах нет свободной H_3PO_4 .

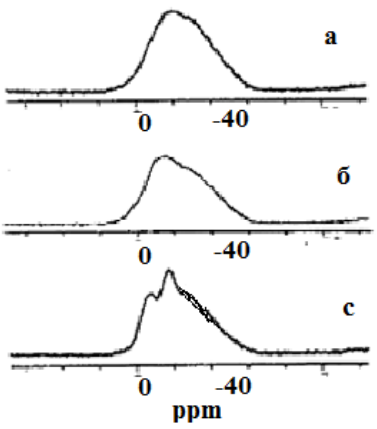


Рисунок 3.8 – ^{31}P ЯМР спектры фосфатов титана, выделенных при различном мольном составе исходных растворов. $TiO_2:P_2O_5$ = а – 1.0, б – 1.5, с – 2.0

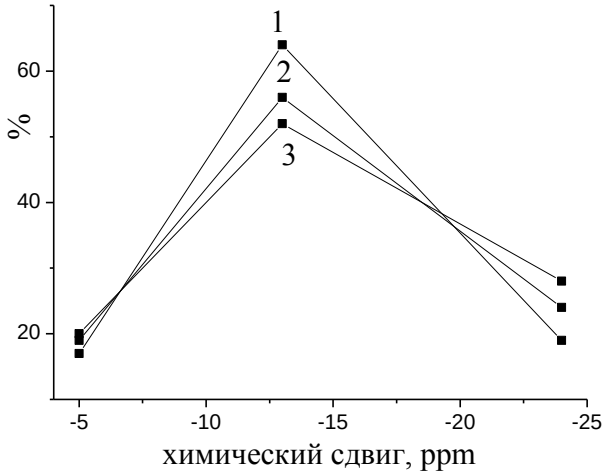


Рисунок 3.9 – Результаты анализа моделирования спектров ЯМР полученных для фосфатов титана с различным исходным отношением $TiO_2:P_2O_5$: 1-1.0, 2-1.5, 3-2.0

Известно, что существует корреляция между химическим сдвигом и степенью связанности фосфора в фосфатных соединениях различной степени кристалличности [146]. По мере увеличения связности фосфора химический сдвиг наблюдается в области -5.3 для $H_2PO_4^-$; -9÷-10.6 ppm для $H_2PO_4^-$ или HPO_4^{2-}; -15÷-22 ppm для HPO_4^{2-} и, наконец, от -19 до -32.9 ppm для PO_4^{3-} [147]. Любые незначительные отклонения от этих значений могут быть связаны с различной длинной водородной связи в исследуемых образцах [148].

Согласно полученным результатам для всех образцов наблюдается сигнал в области -5 ppm, который авторы [118, 149] относят к колебаниям дигидрофосфатных групп в соединениях следующего состава: $TiPO_4(H_2PO_4)\cdot 2H_2O$ или $TiO(OH)(H_2PO_4)$. Для исследуемых образцов с увеличением расхода фосфорной кислоты интенсивность этого сигнала усиливается незначительно, и при мольном отношении $TiO_2:P_2O_5 = 1:2.0$ доля дигидрофосфатных групп в конечных продуктах составляет 18%. При этом усиливается сигнал при -24 ppm, который должен отвечать за колебания PO_4^{3-}-групп. ИК спектроскопические исследования не подтвердили наличия фосфатных групп в образцах, которые проявляются при 1100-1200 cm^{-1} (рисунок 3.10). Cheetham с коллегами [150] обнаружили взаимосвязь между химическим сдвигом и структурными параметрами неорганических фосфатных соединений. Смещение химического сдвига к высоким значениям магнитного поля обусловлено уменьшением сильной связи с кислородом, т.е. увеличением длины связи между титаном и фосфором. Поэтому пики, наблюдаемые при данных химических отклонениях, могут быть отнесены к фосфатам с большим расстоянием Ti-O-P. Очевидно, что с повышением кислотности среды часть коротких Ti-O связей, относящихся к терминальным Ti-OH группам, замещается длинными P-O-Ti связями. И, вероятнее всего, фосфор, регистрирующийся при данном химическом сдвиге, относится к HPO_4^{2-}-группам. Химический сдвиг при ≈-13 ppm также относится к HPO_4^{2-}-группам, в которых связь между титаном и фосфором осуществляется через P-O-Ti-OH связь. Данные ИК спектроскопии (рисунок 3.10) показали наличие Ti-OH групп в образцах, колебания которых проявляются при 700-750 $см^{-1}$ [151].

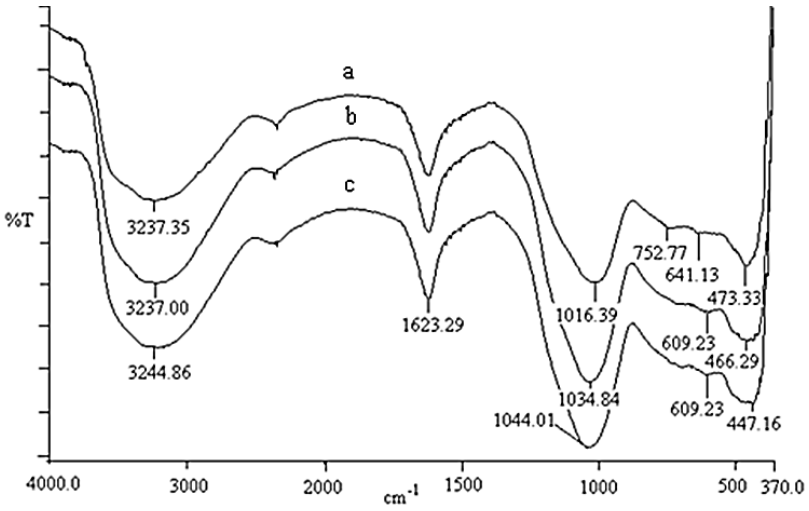


Рисунок 3.10 – ИК спектры образцов, полученных при исходном растворе TiO_2 – 70 г/л, H_2SO_4 – 343 г/л: a – TiO_2:P_2O_5 = 1:1; b – 1:1.5; c – 1:2

Анализ ИК спектров TiP, выделенных из раствора состава TiO_2 – 70 г/л, H_2SO_4 – 343 г/л свидетельствует, что с увеличением расхода P_2O_5 колебания P-O-Ti групп (1000 $см^{-1}$) смещаются в коротковолновую область. Чем выше энергия связи между титаном и фосфором, тем больше смещение и тем прочнее связь. Колебания функциональных POH групп (470 $см^{-1}$) смещаются в длинноволновую область, что свидетельствует об ослаблении связи между фосфором и водородом. С повышением расхода фосфорной кислоты основные наблюдаемые тенденции сохраняются, но на спектрах исчезают пики, ответственные за колебания Ti-OH связи.

Известно [152], что концентрация TiO_2 в исходном растворе и кислотность среды контролируют стадию депротонации частиц титана(IV) в растворе, поэтому в концентрированных по титану(IV) растворах преобладают мономерные формы титана(IV). В разбавленных растворах увеличивается количество гидролизных форм $Ti(OH)^{3+}$, $Ti(OH)_2^{2+}$, конденсация которых происходит через образование -Ti-O-Ti- связей. При добавлении фосфорной кислоты формируются твёрдые фазы с несимметричным распределением лигандов. С увеличением расхода фосфорной кислоты идет прогрессивное замещение оксидных (гидроксидных) групп Ti-O-Ti (Ti-OH) на HPO_4^{2-}-группы [126, 153], что способствует увеличению количества фосфатных групп, имеющих пик при -24 ppm.

Для подтверждения наличия терминальных Ti-OH групп в синтезированных образцах их обрабатывали раствором 1М финилфосфоновой кислоты в течение суток при комнатной температуре. Согласно исследованиям [154-155], финилфосфоновая кислота реагирует с титаном намного сильнее, чем фосфорная. В случае присутствия гидроксильных групп они будут быстро замещаться на фенилфосфоновые группы. РФА анализ обработанных образцов показал (рисунок 3.11), что при малом расходе фосфорной кислоты интенсивность пика при $2\Theta=6^0$, характеризующего фазу фенилфосфоната титана, достаточно высока и снижается с увеличением расхода фосфорной кислоты и концентрации титана(IV). Следовательно, в данных соединениях присутствует гидроксоформа TiP, количество которой зависит от условий синтеза.

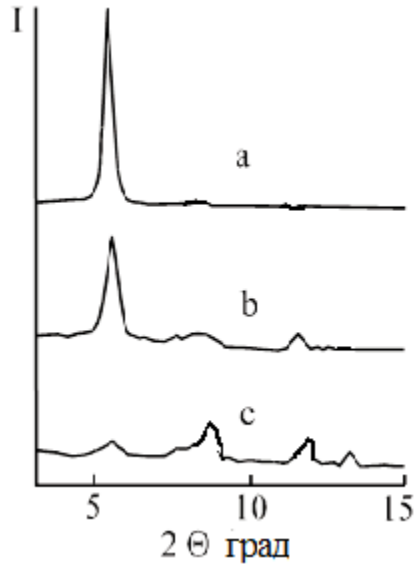


Рисунок 3.11 – РФА анализ образцов, полученных из растворов:
TiO_2 – 70 г/л, H_2SO_4 – 343 г/л,
a - TiO_2:P_2O_5=1:1;
b - TiO_2: P_2O_5=1:1.5;
c - TiO_2: P_2O_5=1:2

Известно [103-106, 126], что TiP могут быть слоевой или каркасной структуры. Аморфные или слабокристаллические материалы, как правило, имеют слабо выраженную слоевую структуру. Для подтверждения слоевой структуры фосфатов металлов широко используется метод, основанный на их взаимодействии с аминами, которые способны реагировать с фосфатными группами, вызывая тем самым расширение слоев [156-158].

Для эксперимента использовали дипропиламин $(C_3H_7)_2NH$ и дибутиламин $(C_4H_8)_2NH$. Навеску TiP заливали раствором амина из расчета 2 ммоль амина на 1 г образца и оставляли при перемешивании на 3 суток. После промывки водой и сушки при 105^{o}C снимали рентгенограммы

образцов. Существенных различий в РФА спектрах образцов TiP, насыщенного дипропил- и дибутиламинами обнаружено не было. Во всех случаях наблюдается широкий размытый пик в области $2\theta = 8\text{-}12^{o}$ (рисунок 3.12), который свидетельствует о расширении межслоевого пространства, а следовательно, о взаимодействии TiP с аминами.

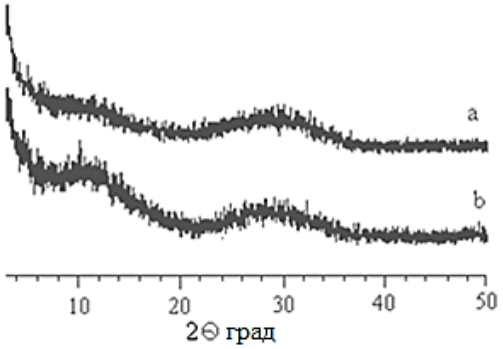


Рисунок 3.12 – РФА анализ фосфата титана (a) исходный, (b) после взаимодействия с дипропиламином

Изменения в структуре соединений регистрируются и на ИК спектрах образцов (рисунок 3.13).

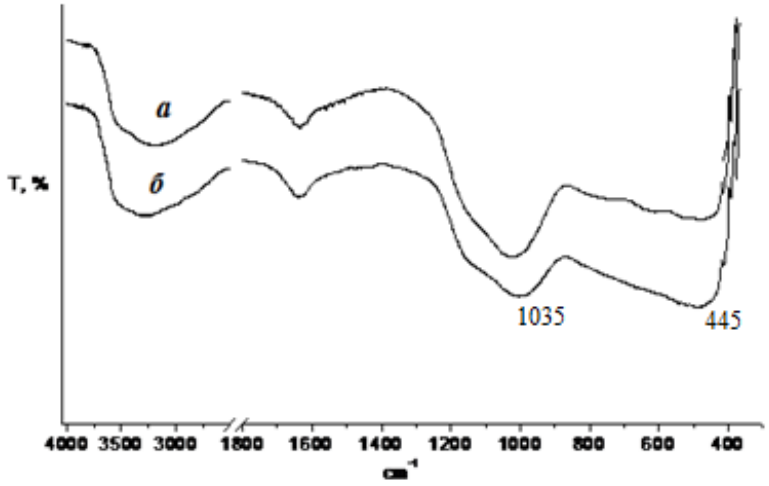


Рисунок 3.13 – ИК спектры образцов фосфата титана
а – исходный, б – после насыщения дипропиламином

Валентные колебания фосфатных групп при 1035 $см^{-1}$ становятся менее разрешенными, в то время как интенсивность деформационных колебаний (445 $см^{-1}$) усиливается. Это свидетельствует о том, что фосфатные группы в образцах, насыщенных аминами, становятся более депротонированы. Депротонация фосфатных групп подтверждается и при анализе ЯМР спектров (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Данные ЯМР анализа образцов фосфата титана

Образец	Химический сдвиг, ppm
Исходный	-5.0, -13.4, -24.3
После насыщения $C_6H_{13}NH_2$	-0.3, -9.1, -20.2
После насыщения $C_8H_{17}NH_2$	-0.1, -8.3, -19.4

Существует строгая корреляция между смещением химического сдвига для протонированных и депротонированных фосфатных групп [156]. Смещение значений в высокую область магнитного поля подтверждает депротонацию фосфатных групп. Протоны фосфатных групп, расположенных в межслоевом пространстве взаимодействуют с аминами, вызывая расширение слоев. Согласно полученным данным, синтезированные TiP имеют слоевую структуру. Несмотря на то, что слои сформированы нечетко, низкомолекулярные амины способны проникать в межслоевое пространство.

Анализ поверхностных свойств синтезированных TiP показал (таблица 3.5), что с увеличением расхода фосфорной кислоты поровая структура образцов становится более однородной, при этом уменьшается удельная

Таблица 3.5 – Поверхностные свойства синтезированных продуктов

Условия синтеза		$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	S_{ext}, $м^2/г$	$D_{средн}$, nm
TiO_2:H_2SO_4 (г/л)	TiO_2:P_2O_5 (моль)					
70:343	1:1	81.0	0.6278	0.0024	75.37	28.4
70:343	1:1.5	79.8	0.5251	0.0014	46.29	30.4
70:343	1:2	75.1	0.5137	0.0020	41.66	31.7
85:420	1:1	85.3	0.6937	0.0025	80.48	24.4
85:420	1:1.5	82.1	0.6120	0.0025	80.41	25.5
85:420	1:2	80.91	0.6027	0.0028	80.69	33.7
102:500	1:1	80.13	0.6580	0.0024	74.6	24.7
102:500	1:1.5	75.50	0.6136	0.0023	72.97	25.7
102:500	1:2	70.23	0.6088	0.0023	65.22	32.9

поверхность и общий объем пор за счет усиления слоевой структуры соединения. Также увеличивается средний диаметр пор за счет преобладания

крупных мезопор. Доля микропор незначительна для всех изучаемых образцов.

Сорбционная способность синтезированных образцов по отношению к катиону цезия незначительно увеличивается по мере повышения расхода осадителя и исходной концентрации титана(IV) в растворе (таблица 3.3), при этом емкость по катиону стронция уменьшается за счет упорядочивания слоевой структуры и уменьшения количества транспортных пор. Очевидно, что повышение расхода фосфорной кислоты выше мольного отношения TiO_2: P_2O_5=1:1 нерационально, поскольку с одной стороны ведет к усилению слоевой структуры соединения и появлению стерических затруднений при прохождении крупных катионов, и с другой стороны сопровождается появлением большого объема кислых стоков, требующих утилизации.

Для изучения фазообразования в системе TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O в качестве фиксированных параметров были выбраны: концентрация фосфорной кислоты – 60% H_3PO_4 и мольный расход TiO_2:P_2O_5=1:1.

3.2.2. Изучение фазообразования в системе TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O

Для исследований выбран один из разрезов системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O с фиксированным расходом H_3PO_4 по отношению к TiO_2, в котором варьировали содержание свободной серной кислоты и титана(IV) в пересчёте на TiO_2. Для выбора исследуемых точек системы использована известная методика [159-160].

Для приготовления исходного раствора использовали раствор СТМ, полученный по методике [31] и отмытый водой от излишков кислоты. Состав раствора соответствовал TiO_2 – 268.5 г/л, H_2SO_4 – 302.9 г/л. В качестве осадителя использовали 60% H_3PO_4, расход которой для всей серии опытов был постоянным и соответствовал мольному отношению TiO_2:P_2O_5 =1:1.

Синтез титанофосфатных продуктов проводили по описанной ранее методике. В высушенном осадке определяли содержание TiO_2 и P_2O_5. Основным показателем, характеризующим сорбционные свойства конечного продукта, являлась СОЕ по иону Na^+, которую определяли предварительно обработав пробы раствором 0.5N NaCl при соотношении фаз Т:Ж=1:100 в течение 12 ч. Осадок отделяли фильтрованием, а жидкую фазу титровали

раствором 0.1М HCl в присутствии индикатора бромтимоловый синий. СОЕ (мг-экв/г сорбента) рассчитывали по уравнению: $E=V_{HCl}\cdot N_{HCl}\cdot V_{р\text{-}ра}/m_{сорб.}$

Для определения форм существования титана(IV) в исходном растворе использовали пероксидно-кинетический метод, основанный на взаимодействии титана(IV) с перекисью водорода с образованием окрашенного пероксидно-титанового комплекса [37].

В результате проведенных исследований был получен большой объем экспериментальных данных (таблица 3.6). Выбор крайних точек по компонентам исходного раствора (H_2SO_4 – 550 г/л, TiO_2 – 100 г/л) обусловлен технологическими особенностями синтеза. При содержании серной кислоты в растворе более 550 г/л конечные продукты содержат сульфатный лиганд во внутренней координациооной сфере атома титана(IV). При выделении TiP из растворов с концентрацией TiO_2>100 г/л образуется большой объем солевой массы, который затрудняет дальнейшие технологические операции (фильтрацию, промывку).

Таблица 3.6 – Условия синтеза и состав конечных продуктов, выделенных по разрезу системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O

№-№*	Состав исходного раствора, г/л		TiO_2 в фильтрате, г/л	Состав осадка, % вес.			TiO_2: P_2O_5, моль	Емкость по Na^+, мг-экв/г
	TiO_2	H_2SO_4		TiO_2	P_2O_5	H_2O		
H_2SO_4:TiO_2=1.5								
1-1	33.3	50	0.04	31.21	23.82	43.97	1:0.43	2.52
1-2	66.6	100	0.32	32.03	28.42	39.54	1:0.50	2.84
1-3	100	150	0.6	31.75	30.99	37.25	1:0.55	2.93
H_2SO_4:TiO_2=2								
2-1	25	50	0.03	31.32	23.90	44.77	1:0.43	2.61
2-2	50	100	0.15	31.46	26.80	41.74	1:0.48	2.74
2-3	75	150	0.17	31.32	30.58	38.10	1:0.55	2.86
2-4	100	200	0.32	31.67	36.54	31.79	1:0.65	3.0
H_2SO_4:TiO_2=3								

3-1	17.6	50	0.05	31.54	24.07	44.38	1:0.43	2.53
3-2	33.3	100	0.09	32.51	25.39	42.10	1:0.44	2.64
3-3	50	150	0.15	30 .97	32.98	36.04	1:0.60	2.76
3-4	66.6	200	0.16	30.16	34.80	35.04	1:0.65	2.83
3-5	83.3	250	0.24	30.75	37.11	32.13	1:0.68	2.95
3-6	100	300	0.28	30.28	37.62	32.10	1:0.70	3.0
H_2SO_4:TiO_2=4								
4-1	37.5	150	0.04	32.53	27.70	39.77	1:0.48	2.68
4-2	62.5	250	0.09	31.25	36.05	32.69	1:0.65	2.85
4-3	75	300	0.10	31.57	37.54	30.88	1:0.67	2.94
4-4	87.5	350	0.11	31.23	38.25	30.52	1:0.69	3.18
4-5	100	400	0.12	31.32	38.91	29.80	1:0.70	3.30
H_2SO_4:TiO_2=5								
5-1	10	50	0.01	31.89	24.34	43.77	1:0.43	2.41
5-2	20	100	0.02	32.99	26.35	40.66	1:0.45	2.62
5-3	40	200	0.02	31.58	36.43	31.98	1:0.65	2.73
5-4	60	300	0.04	31.22	37.13	31.65	1:0.67	2.90
5-5	80	400	0.05	31.79	39.50	28.70	1:0.70	3.28
5-6	100	500	0.06	31.80	41.20	27.00	1:0.73	3.81
H_2SO_4:TiO_2=6								
6-1	25	150	0.05	33.45	29.09	37.35	1:0.49	2.65
6-2	41.7	250	0.05	32.13	37.07	30.80	1:0.65	2.77
6-3	58.3	350	0.06	31.59	37.57	30.84	1:0.67	2.94
6-4	75	450	0.08	30.75	38.21	31.04	1:0.70	3.31
6-5	83.3	500	0.09	31.21	40.02	28.77	1:0.72	3.61
6-6	91.7	550	0.09	31.86	40.71	27.43	1:0.74	3.82
H_2SO_4:TiO_2=8								
7-1	12.5	100	0.03	31.93	24.94	43.13	1:0.44	2.35
7-2	25	200	0.04	31.56	30.81	37.63	1:0.55	2.67
7-3	37.5	300	0.06	31.03	37.45	31.52	1:0.68	2.78
7-4	50	400	0.08	32.51	38.66	28.84	1:0.70	2.97
7-5	62.5	500	0.08	31.23	39.91	28.86	1:0.72	3.41
7-6	68.8	550	0.08	30.84	40.50	28.66	1:0.74	3.62
H_2SO_4:TiO_2=10								
8-1	5	50	0.02	31.21	24.37	44.42	1:0.44	2.11
8-2	15	150	0.02	32.66	28.41	38.93	1:0.49	2.52
8-3	25	250	0.03	31.77	33.83	34.39	1:0.60	2.71
8-4	35	350	0.03	31.15	38.70	30.14	1:0.70	2.84
8-5	45	450	0.05	31.51	40.27	28.22	1:0.75	3.0
8-6	55	550	0.06	30.42	39.96	29.62	1:0.76	3.43

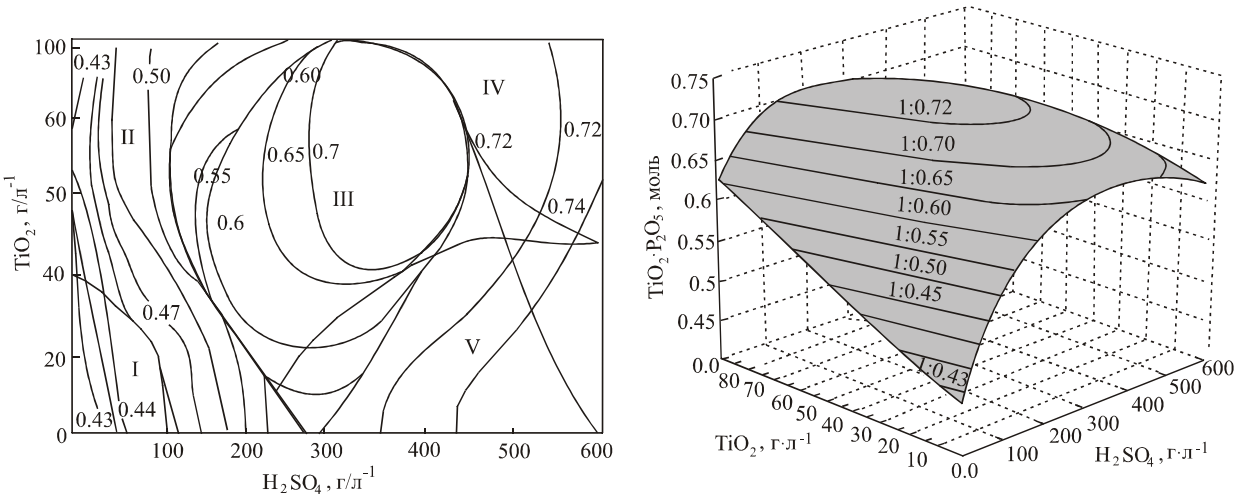
H_2SO_4:TiO_2=15								
9-1	6.6	100	0.03	31.73	24.78	43.49	1:0.44	2.23
9-2	13.3	200	0.03	31.25	27.73	41.02	1:0.50	2.61
9-3	20	300	0.03	32.36	34.46	33.18	1:0.60	2.74
9-4	26.6	400	0.03	32.42	38.01	29.56	1:0.66	2.85
9-5	33.3	500	0.05	31.46	29.65	28.89	1:0.75	3.11
9-6	36.7	550	0.05	31.14	40.90	27.96	1:0.76	3.31
H_2SO_4:TiO_2=25								
10-1	6	150	0.04	32.56	27.74	39.68	1:0.48	2.24
10-2	10	250	0.06	32.44	34.55	33.01	1:0.60	2.65
10-3	14	350	0.06	31.91	36.29	31.79	1:0.64	2.76
10-4	18	450	0.07	30.66	39.18	30.15	1:0.74	2.89
10-5	22	550	0.07	30.31	39.81	29.88	1:0.75	3.16
H_2SO_4:TiO_2=55								
11-1	5.5	300	0.04	32.75	37.78	29.46	1:0.65	2.63
11-2	7.3	400	0.04	30.89	39.48	29.63	1:0.72	2.82
11-3	10	550	0.04	31.35	41.18	27.47	1:0.75	2.96

*- первая цифра соответствует номеру разреза, вторая - номеру точки на разрезе

В изученной концентрационной области формируется осадок, состоящий из нескольких фаз, в частности, из гидроксофосфата титана – $Ti(OH)_{4-(2x+y)}(H_2PO_4)_y(HPO_4)_x$, гидрофосфата титана $Ti(HPO_4)_2$ и гидратированного оксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$. Соотношение вышеназванных фаз в осадке зависит от концентрационных параметров синтеза. Установлено, что степень осаждения титана(IV) составляет 99.3-99.9% по TiO_2, независимо от концентрации TiO_2 и свободной серной кислоты в исходном растворе. Результаты изучения системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O представлены в виде диаграммы (рисунок 3.14), где изолиниями объединены точки, отвечающие близкому мольному отношению TiO_2:P_2O_5 в осадках. Диаграммы построены с помощью программы «Статистика 6» в результате математической обработки полученных данных.

Судя по полученным данным, с повышением кислотности исходного раствора увеличивается количество фосфора в твердой фазе. При содержании кислоты в растворе до 50 г/л мольное отношение TiO_2:P_2O_5 в конечных продуктах не превышает 1:0.44. Увеличение содержания титана(IV) при этой кислотности исходного раствора ведет к незначительному увеличению

содержания TiO_2 в твердой фазе при этом мольное отношение TiO_2:P_2O_5 составляет 1:0.45-0.48. Очевидно, что в осадках присутствует фаза титана, не связанная с фосфором.



а б

Рисунок 3.14. а – Проекция поверхности разреза системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O. б – Изолинии состава титанофосфатного продукта. (Мольное отношение TiO_2:P_2O_5=1:1)

При повышении кислотности раствора до 250 г/л по H_2SO_4 наблюдается увеличение содержания фосфора в осадках до TiO_2:P_2O_5 =1:0.55. Дальнейшее повышение кислотности (более 400 г/л H_2SO_4) способствует образованию осадков, в которых мольное отношение TiO_2:P_2O_5 превышает 1:0.70 и практически не зависит от исходной концентрации TiO_2 в растворе. При постоянном кислотном факторе (H_2SO_4/TiO_2=const) для всех разрезов системы с повышением содержания титана(IV) в исходном растворе наблюдается увеличение содержания фосфора в твердой фазе. Анализируя результаты, приведенные на диаграмме, можно сделать вывод, что состав синтезированного продукта является функцией состава исходного раствора. При этом следует отметить, что изменение концентрации серной кислоты в исходных растворах влияет на состав твердых фаз в большей степени, чем изменение концентрации титана(IV). Анализ полученных данных позволил выбрать 5 характерных зон, отличающихся составом конечных продуктов.

Зона I: ограничена по TiO_2 – до 40 г/л, H_2SO_4 – до100 г/л. В этой зоне состав конечного продукта представлен мольным отношением TiO_2:P_2O_5 = 1:0.43-0.46.

Зона II охватывает верхний левый угол системы и ограничена изменением концентрации TiO_2 – до 100 г/л, H_2SO_4 до 250 г/л. В этой области состав осадков соответствует мольному отношению TiO_2: P_2O_5=1:0.47-1:0.55.

Зона III ограничена изменением концентрации TiO_2 –40-100 г/л, H_2SO_4 – 250-450 г/л и характеризуется составом осадков с мольным отношением TiO_2: P_2O_5=1:0.56-1:0.68.

Зона IV характеризуется высокими концентрационными параметрами исходных компонентов и ограничена изменением концентрации TiO_2 – 50-100 г/л, H_2SO_4–450-550 г/л. В этой области состав твердой фазы соответствует мольному отношению TiO_2: P_2O_5 = 1:0.69-1:0.73.

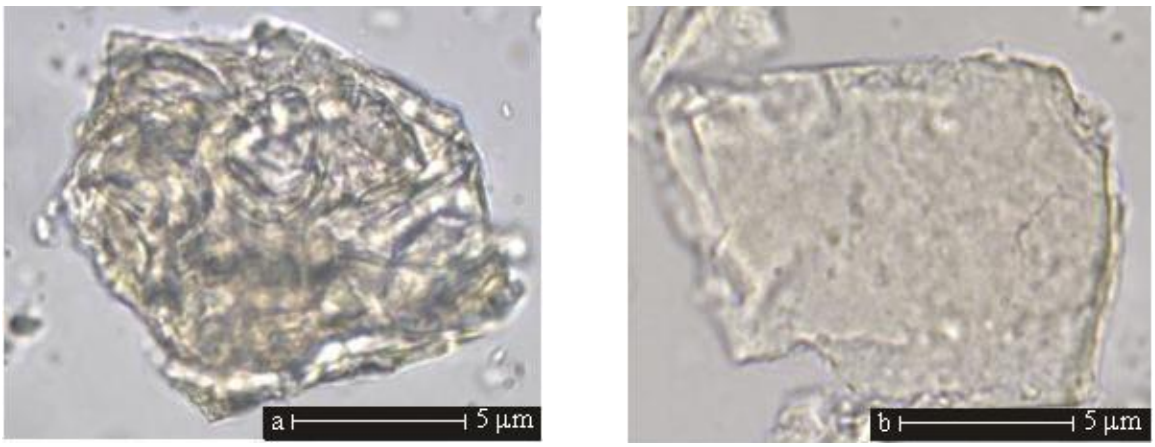
Зона V ограничена изменением концентрации TiO_2 – до 50 г/л H_2SO_4 – 450-550 г/л. Эта зона характеризуется невысокой концентрацией титана(IV) в исходном растворе и высокой кислотностью среды, полученные осадки имеют мольное отношение TiO_2:P_2O_5>1:0.74.

В каждой зоне были выбраны точки (таблица 3.7) и соответствующие им твердые фазы, которые изучены физико-химическими методами.

Таблица 3.7 – Состав синтезированных титанофосфатных продуктов

Зона	Состав осадка, %			TiO_2: P_2O_5, моль
	TiO_2	P_2O_5	H_2O	
I	31.21	23.82	43.97	1:0.43
II	31.75	30.99	37.25	1:0.55
III	31.32	38.91	29.77	1:0.70
IV	31.51	40.27	28.22	1:0.72
V	31.35	41.18	27.47	1:0.74

Твердые фазы, независимо от условий их получения представляют собой белый порошкообразный материал, состоящий из частиц, отличающихся как формой, так и размером. На рисунке 3.15а представлен агломерат, состоящий из нескольких сросшихся фаз.



а б

Рисунок 3.15 – Микрофотографии частиц фосфата титана, полученных в зоне II (а) и IV (б)

Такие агломераты характерны для титанофосфатных продуктов, полученных при низкой исходной кислотности раствора (меньше 150 г/л). С увеличением содержания TiO_2 в исходных растворах и с ростом их кислотности количество фаз в агломератах уменьшается (рисунок 3.15б). Представленные на рисунке 3.16 гистограммы свидетельствуют, что снижение кислотности растворов сопровождается укрупнением агломератов твёрдой фазы.

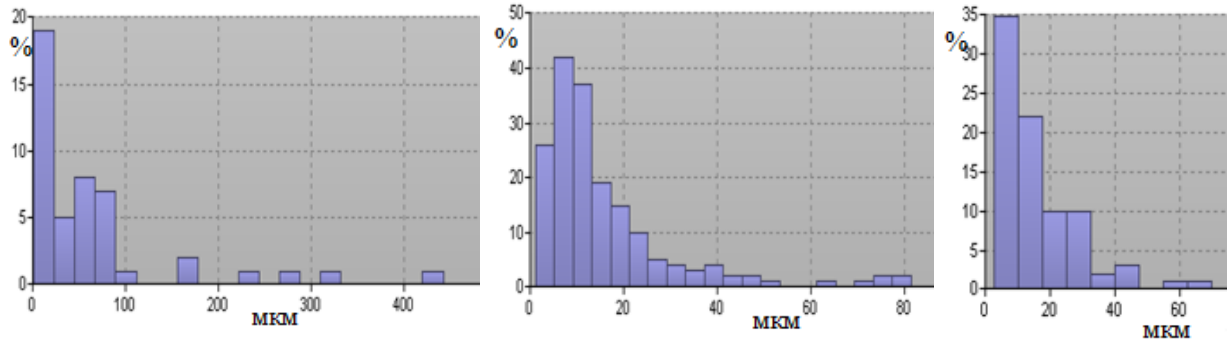


Рисунок 3.16 – Гистограммы распределения агломератов частиц по размерам в образцах: а – зона I, в – зона III, с – зона V

С увеличением кислотности растворов увеличивается доля агрегатов, размер которых не превышает 10 мкм. Размер частиц, входящих в состав агломератов, рассчитывали по формуле $S_{уд}=6/d\rho$, где d – диаметр частицы, ρ – плотность осадка. Согласно полученным результатам можно

констатировать, что размер частиц в зависимости от степени кислотности раствора изменяется от 74 до 7.7 нм (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – средний диаметр частиц титанофосфатных продуктов полученных в зоне I-V

Зоны	Средний диаметр частиц, нм
I	74
II	17.5
III	9.4
IV	8.7
V	7.7

Морфология частиц твердых фаз, формирующихся в зонах с различной кислотностью представлены на рисунке 3.17.

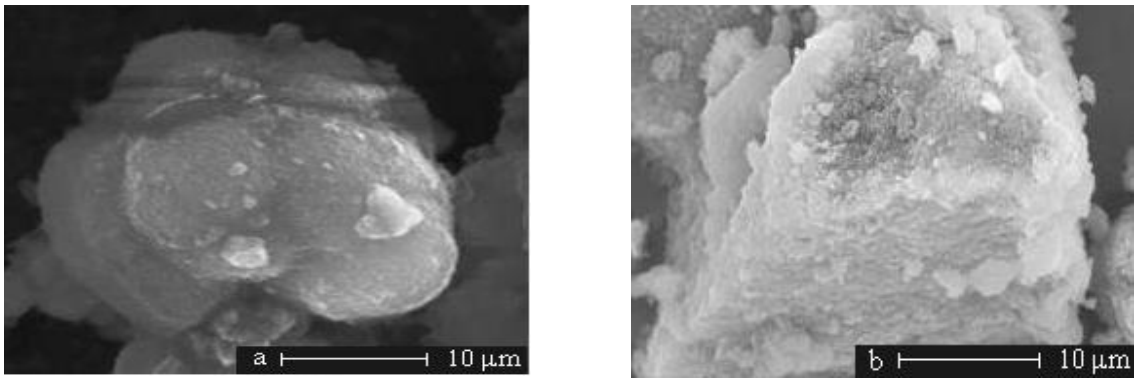


Рисунок 3.17 – СЭМ изображения агломератов частиц фосфата титана, полученных в зоне: a – I, b –V

До настоящего времени отсутствовали данные о влиянии состава исходного раствора на состав осаждаемого TiP. Поэтому представляло определенный интерес выяснить закономерности изменения состояния титана(IV) в растворе в различных точках системы и выявить влияние состава исходного раствора на состав и свойства конечного продукта. Для проведения исследований были выбраны точки системы, отличающиеся друг от друга по концентрационным параметрам (содержание титана(IV) и серной кислоты) – таблица 3.9.

Таблица 3.9 – Содержание форм титана(IV) в растворах СТМ

Характеристика пробы	TiO_2							
	Общий		Реакционно-активный		Реакционно-пассивный		Коллоидный	
	г/л	%	г/л	%	г/л	%	г/л	%
	TiO_2-30.4 г/л H_2SO_4-50 г/л							
Исходная	30.4	100	25.4	83.5	3.4	11.3	1.6	5.2
Нагрет до 70°С	30.4	100	6.17	20.3	11.1	36.6	13.1	43.1
	TiO_2-68.8 г/л H_2SO_4-150 г/л							
Исходная	68.8	100	60.4	87.8	5.6	8.1	2.8	4.1
Нагрет до 70°С	68.8	100	17.1	24.7	36.6	53.2	15.2	22.1
	TiO_2-50.2 г/л H_2SO_4-300 г/л							
Исходная	50.2	100	45.6	90.8	2.8	5.6	1.8	3.6
Нагрет до 70°С	50.2	100	18.3	36.5	28.4	56.6	3.5	6.9
	TiO_2-72 г/л H_2SO_4-450 г/л							
Исходная	72.0	100	72.0	100	0	0	0	0
Нагрет до 70°С	72.0	100	29.2	40.6	42.8	59.4	0	0
	TiO_2-34.4 г/л H_2SO_4-550 г/л							
Исходная	34.4	100	33.0	95.9	0.3	0.9	0	0
Нагрет до 70°С	34.4	100	18.1	52.7	16.3	47.3	0	0

Было обнаружено, что в исходных растворах СТМ независимо от концентрации TiO_2 и серной кислоты, более 80% титана(IV) находится в реакционно-активном состоянии и представляет собой негидролизованные комплексы мономерных частиц титана. При этом, чем ниже концентрация TiO_2 и H_2SO_4 в исходном растворе, тем большая доля пассивных форм титана(IV) присутствует в растворе. Нагревание растворов в течение часа до 70°С (что соответствует условиям синтеза TiP) ведет к снижению содержания реакционно-активного титана(IV) до 20-52% за счет образования гидроксокомплексов (пассивные формы титана(IV)) и их взаимодействия с образованием коллоидных частиц. Наиболее выражено эти изменения происходят в растворах, характеризующихся низкой концентрацией серной кислоты (до 150 г/л), в этом случае содержание негидролизованных форм титана(IV) не превышает 25%. Следует отметить, что чем ниже исходная концентрация TiO_2 в нагретом растворе, тем большее количество коллоидных форм титана(IV) образуется. Несколько по-иному изменяется содержание форм титана(IV) в растворах с высокой концентрацией H_2SO_4. В

этом случае практически отсутствуют коллоидные формы титана, а содержание негидролизованных форм титана(IV) составляет 40-53%. Следовательно, высокая кислотность растворов (более 450 г/л по H_2SO_4) препятствует пассивации титана(IV). Очевидно, что в этом случае значительная часть титана(IV) находится в активном состоянии в виде мономерных титанилсульфатных комплексов, формирующих осаждаемую TiP фазу. Полученные данные подтверждают сделанные ранее выводы о том, что кислотность исходных растворов контролирует гидролиз титана (IV) [161-162]. Разумно предположить, что при взаимодействии титансодержащего раствора с фосфорной кислотой активные формы титана будут образовывать фазу $Ti(HPO_4)_2$. Полимерные формы титана(IV), представляющие собой оксо(гидроксо)комплексы, при взаимодействии с фосфорной кислотой образуют гидроксоформы TiP. Коллоидные формы титана(IV), по-видимому, не взаимодействуют с фосфорной кислотой. Последняя, являясь слабым электролитом, лишь ускоряет коагуляцию с образованием фазы гидроксида титана (рисунок 3.18). Данное предположение подтверждается результатами изучения состава осадков.

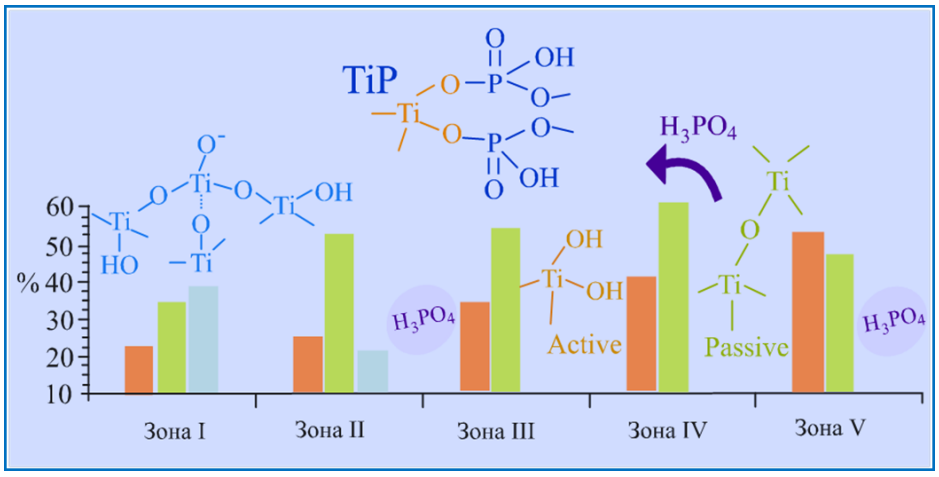


Рисунок 3.18 – Диаграмма распределения форм титана в растворе в различных зонах системы

Спектроскопические исследования конечных продуктов показали (рисунок 3.19), что они являются типичными аморфными фосфатами титана.

Для осадков, характерных для зоны 1 наблюдается слабый пик в области 850 $см^{-1}$, относящийся к Ti-O-Ti вибрационным связям. Это означает, что часть титана присутствует в виде, не связанном в P-O-Ti цепочки.

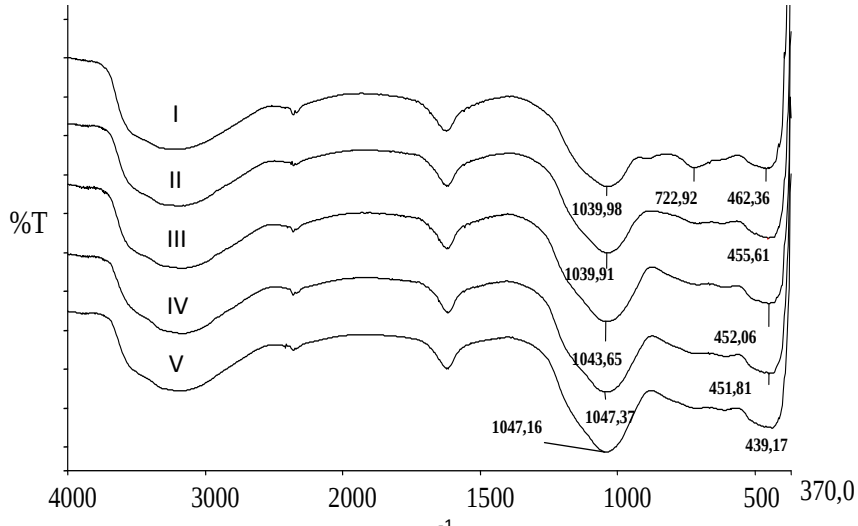


Рисунок 3.19 – ИК спектры осадк ченных при различных условиях синтеза. Номера спектров соответствуют номерам зон в таблице 3.8

Валентные колебания Ti-O связи, характерные для оксидов или гидроксидов титана проявляются при 700-750 $см^{-1}$ [151-152]. По мере увеличения кислотности исходного раствора на ИК спектрах исследуемых образцов колебания в области 720 $см^{-1}$ становятся все менее разрешенными, т.е. доля гидроксофосфата титана и гидроксида титана в осадках уменьшается. Вместе с тем, валентные колебания Ti-O-P групп смещаются в низкочастотную область, что свидетельствует об укреплении этой связи, а увеличение интенсивности пика – о количественном увеличении доли титана, непосредственно связанного с фосфатными группами. При этом происходит перераспределение электронной плотности и P-OH связь становится слабее, что проявляется в смещении колебаний этой связи в длинноволновую область.

Согласно ^{31}P ЯМР исследованиям все образцы осадков являются аморфными по своей природе с различным окружением фосфора (таблица 3.10).

Разложение исходных спектров, имеющих широкий пик в области -5-24 ppm на составляющие показало, что во всех образцах присутствуют дигидрофосфатные $P(OTi)_x(OH)_{4-x}$ и гидрофосфатные $P(OTi)_3OH$ группы, соотношение которых в осадках зависит от условий синтеза. Следует отметить, что для всех представленных образцов гидрофосфатные группы

являются доминирующими. С повышением кислотности наблюдается увеличение количества фосфатных групп, имеющих химический сдвиг при -24 ppm.

Таблица 3.10 – Данные ^{31}P ЯМР исследований синтезированных образцов

Зоны	^{31}P химический сдвиг (± 0.2 ppm) данные математической обработки (% от общего количества)					
	$P(OTi)_x(OH)_{4-x}$ ppm x = 1 or 2	%	$P(OTi)_3OH$, ppm	%	$P(OTi)_3OH$*, ppm	%
I	-5.1	10.7	-13.5	78.4	-24.0	11.6
II	-5.0	12.7	-14.6	72.3	-24.3	15.0
III	-5.2	14.0	-15.5	68.4	-24.6	17.6
IV	-5.1	17.8	-15.2	63.4	-24.5	18.8
V	-5.1	17.8	-14.5	58.2	-24.2	24.0

По данным РФА анализа все полученные образцы являются рентгеноаморфными и сохраняют аморфное состояние при прокаливании до 600°С. Прокаленные при 850°С продукты представляют собой смесь фаз $Ti_2O(PO_4)_2$ и TiP_2O_7 (рисунок 3.20).

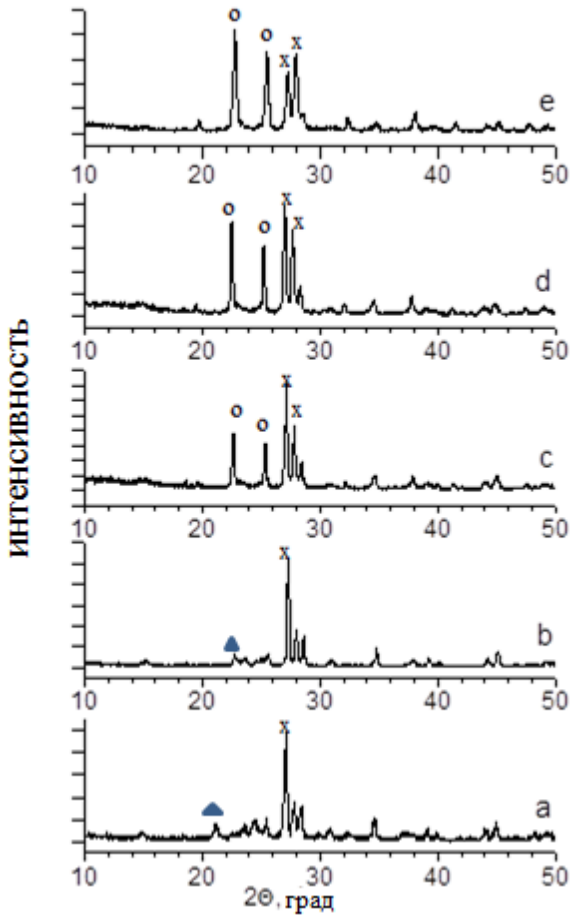


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы образцов, полученных в зоне I (a), II (b), III (c), IV (d), V (e)
x- $Ti_2O(PO_4)_2$, o- TiP_2O_7, ▲-TiO_2

Следует отметить, что для продуктов, полученных в зоне I и зоне II (синтезированных при низкой кислотности исходных растворов) на спектрах РФА регистрируется фаза TiO_2 анатазной модификации. Этот факт свидетельствует о наличии гидроксида титана в исходных (непрокаленных) продуктах. Также следует отметить, что для этих зон фаза $Ti_2O(PO_4)_2$ является доминирующей, доля пирофосфата титана (TiP_2O_7) в таких продуктах незначительна. С увеличением кислотности среды увеличивается количество пирофосфатной фазы и для зоны V количество $Ti_2O(PO_4)_2$ и TiP_2O_7 находится в равной пропорции. Эти данные подтверждают выводы, сделанные при ЯМР изучении состава осадков.

Для идентификации полученных данных по структуре осадков был проведен их ТГ-ТГА анализ с термическим разложением образцов в температурной области 100-900°С (рисунок 3.21, таблица 3.11).

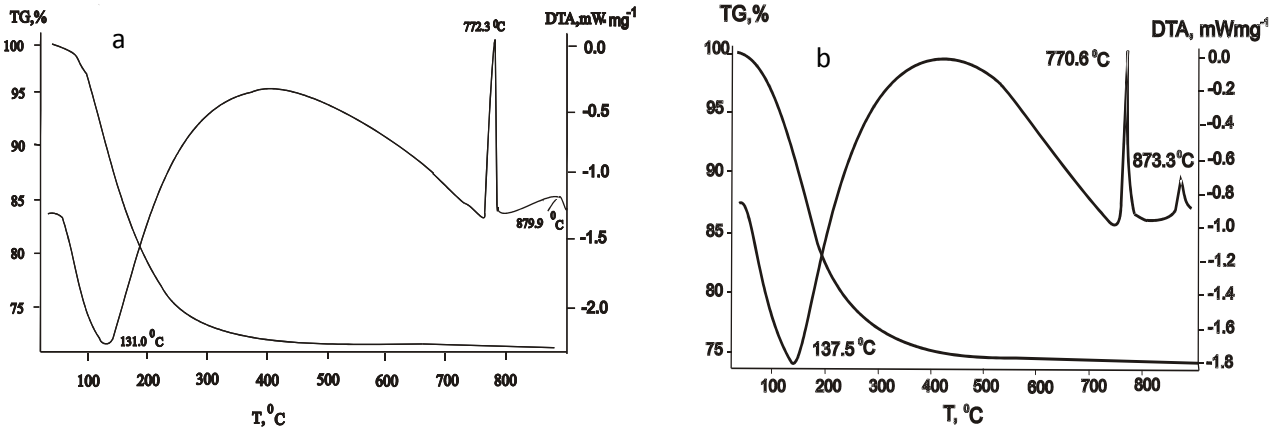


Рисунок 3.21 – Термограммы осадков, полученных в зоне: а – I , б – V

Таблица 3.11 – Данные ТГА анализа, полученного для продуктов различных зон в области температур 20-700°С

Зона	Потери массы до 160°С, %	Потери массы в области 160-700°С, %	Общие потери массы, %
I	10.30	18.22	28.52
II	8.51	20.74	29.25
III	9	17.73	26.72
IV	7.5	19.02	26.52
V	8	17.11	25.11

Для всех образцов характерен широкий эндотермический пик при 131-137^{o}C, обусловленный удалением физически адсорбированной и координационно-связанной воды. Потери массы в области, соответствующей повышению температуры до 160^{o}C составляет 10.3-7.5% для всех исследуемых образцов. Следует отметить, что по данным ТГ, чем выше исходная кислотность растворов при синтезе, тем меньше в исследуемых образцах адсорбционной и конституционной воды. Это вероятно обусловлено наличием гидроксида титана в зонах с низкой кислотностью.

Конденсация гидроксильных и гидрофосфатных групп проходит в области температур 160-700^{o}C. Поскольку осадки аморфные, то разделить эти процессы невозможно, они происходят одновременно. Потери массы в этой области составляют 21-17%. Выше 700^{o}C изменение массы образцов не происходит. ТГА-кривые характеризуются наличием 2-х экзотермических пиков в области изменения температур 770-775 и 870-880^{o}C, соответствующих трансформации фосфатов титана в фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и TiP_2O_7.

Основываясь на данных ТГ анализа, термолиз фосфатсодержащей фазы в зоне I можно представить в следующем виде:

$$2Ti(OH)_2(HPO_4)\cdot 0.86\,H_2O \xrightarrow[(50\text{-}160\ ^0C)]{-1.74H_2O} 2Ti(OH)_2(HPO_4) \xrightarrow[160\text{-}770\ ^0C]{-3H_20} Ti_2O(PO_4)_2$$

Теоретические потери массы составляют 28.52% и хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Образование пирофосфатной фазы обусловлено присутствием гидрофосфата титана в осадках:

$$Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O \xrightarrow[50-160^0C]{-H_2O} Ti(HPO_4)_2 \xrightarrow[160-880^0C]{-H_2O} TiP_2O_7$$

Согласно полученным нами данным, по мере повышения кислотности растворов, наблюдается увеличение интенсивности пика при 880^{o}C, что может быть связано с увеличением доли пирофосфата титана в прокалённом продукте. Подтверждением того, что этот факт не связан с изменением количества титана в фосфатных осадках, служат данные ДТА-кривых осадков зон I и V, в которых исходные растворы отличаются только содержанием серной кислоты. Кроме того, по данным РФА в зоне I

количество пирофосфатной фазы незначительно, а в зоне V составляет приблизительно 50% от общего количества.

Изотермы исследованных образцов относятся к IV типу с петлей гистерезиса, что свидетельствует о существовании пор большого размера [163] (рисунок 3.22).

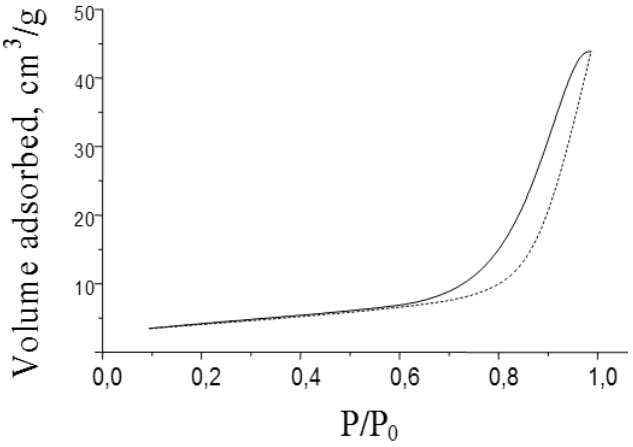


Рисунок 3.22 – Изотермы сорбции-десорбции для продуктов, полученных в зонах -I-V

Результаты стандартного анализа изотерм адсорбции-десорбции приведены в таблице 3.12. Наибольшие значения удельной поверхности отмечены для образцов, полученных в зонах II и III. Следует отметить, что большая часть этой удельной поверхности является наружная поверхность, которая отвечает за доступность активных сорбционных центров. Значения общего объема пор проходят через максимум (0.6717 $см^3/г$), наблюдаемый для образцов, полученных в зоне III, в то время как доля микропор незначительна для всех образцов в зонах I-V. Значения среднего диаметра пор демонстрируют несколько другую тенденцию – постепенное увеличение значений от зоны I к зоне V.

Таблица 3.12 – Поверхностные свойства синтезированных продуктов

Зона	$S_{уд,}$ $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$D_{средн}$, nm	S_{ext}, $м^2/г$
I	27.9	0.1298	-	15.2	27.9
II	88.2	0.3504	0.0018	14.1	81.8
III	87.8	0.6717	0.0013	18.6	82.6
IV	80.4	0.6527	0.0015	22.5	69.2
V	73.1	0.5102	0.0022	22.5	66.4

Для образцов, полученных в зоне I и характеризующихся невысоким значением общего объема пор, наблюдается широкая кривая распределения пор с очень низкой интенсивностью (рисунок 3.23). Для зоны III кривая распределения пор характеризуется относительно узким пиком с максимумом около 50 нм, что соответствует переходу от мезо- к макропорам. Форма кривой предполагает, что конечный продукт состоит из агломератов, сформированных частицами одинакового размера. Интенсивность кривой для зоны V уменьшается по сравнению с кривой, характерной для зоны III.

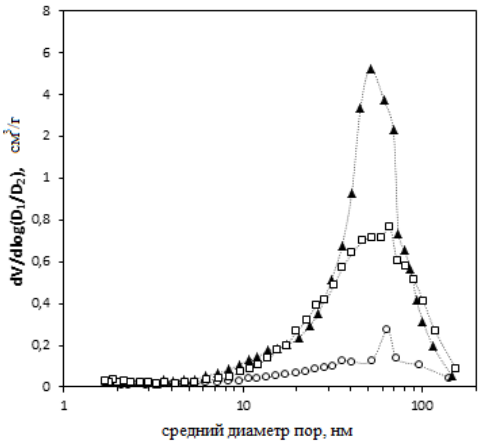


Рисунок 3.23 – Кривая распределения пор для образцов, полученных в зоне I (○), III (▲), V (□)

Состав и поверхностные свойства синтезированных образцов оказывают влияние на их сорбционные свойства. Была проверена емкость синтезированных продуктов по отношению к иону Na^+. На рисунке 3.24 представлены диаграммы, показывающие взаимосвязь между составом исходных растворов и их сорбционной способностью.

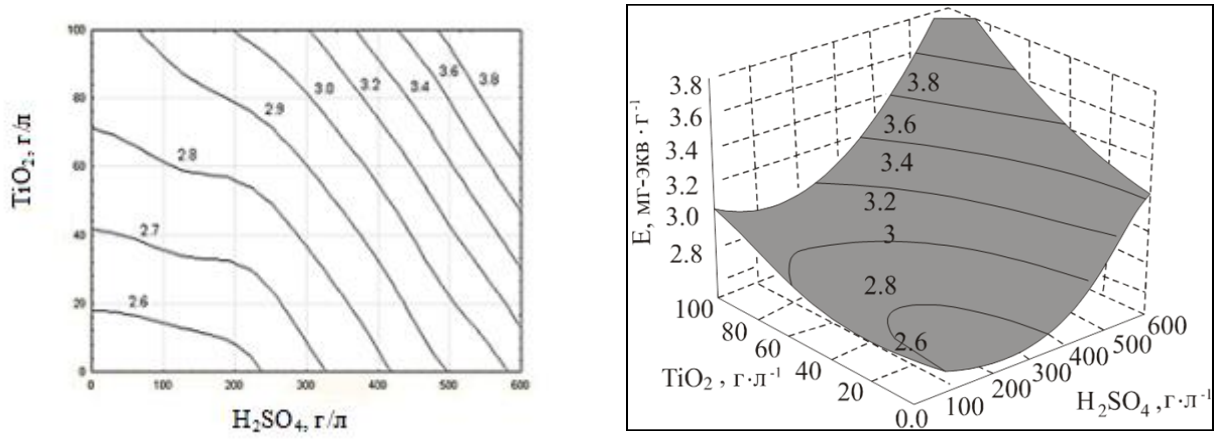


Рисунок 3.24 – Проекция поверхности разреза системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O. Мольное отношение TiO_2:P_2O_5=1:1. (Изолинии сорбционной емкости титанофосфатного продукта по иону Na, мг-экв/г)

Полученные данные свидетельствуют, что при низкой концентрации серной кислоты (до 150 г/л) и TiO_2 (до 20 г/л) емкость конечного продукта не превышает 2.5 мг-экв/г. Это обусловлено как составом, так и поровой структурой осадков. На поверхности исследуемых образцов преобладают микропоры и узкие мезопоры (удельная поверхность не превышает 27 $м^2/г$). Поэтому в обменные процессы не задействованы сорбционные центры, находящиеся в глубине матрицы материала. Следует ожидать, что чем крупнее будут обменные катионы, тем меньше будет сорбционная емкость материала. В зоне II, где для синтеза использовались растворы СТМ с низким содержанием $H_2SO_{4своб}$, но высоким содержанием титана(IV), сорбционная способность фосфата титана по иону Na^+ – 2.7-2.8 мг-экв/г.

Осадки, полученные в зоне III, характеризуются более мезопористой структурой. Сорбционная способность таких продуктов составляет 3.4-3.5 мг-экв/г, что обусловлено большим количеством функциональных фосфатных групп в ионите. Для таких продуктов можно ожидать хорошую сорбционную способность по отношению к катионам, имеющим большой ионный радиус. Зона IV характеризуется оптимальным составом исходных растворов для синтеза ионообменного материала. Полученные образцы имеют мезопористую структуру со средним диаметром пор 22.5 Å, что несколько выше значения характерного для узких мезопор. Осадки легко отмываются от излишков серной кислоты. Сорбционная емкость продуктов по иону Na^+ составляет 3.4 мг-экв/г. В зоне V сорбционная емкость по иону Na^+ составляет – 3.6-3.8 мг-экв/г. Повышенное значение сорбционной емкости по сравнению с другими исследуемыми продуктами можно объяснить увеличением в нем доли $Ti(HPO_4)_2$.

Обобщая полученные данные по изучению синтеза TiP можно констатировать следующее: низкая концентрация титана(IV) и серной кислоты в исходных растворах (зона I) ведет к образованию TiP представляющего собой смесь фаз гидроксофосфата титана переменного остава и гидроксида титана. Полученная композиция характеризуется низкой степенью пористости и невысокой сорбционной емкостью. Увеличение кислотности раствора до 450 г/л по H_2SO_4 (зона III-IV) ведет к прогрессивному замещению гидроксильных групп на функциональные фосфатные группы и преобладающей в таких конечных продуктах является $Ti(OH)_{4-(2x+y)}(H_2PO_4)_y(HPO_4)_x$ фаза. Высокая доля обменных групп в

сочетании с хорошими показателями пористости сорбентов ведет к увеличению обменной способности, которая достигает значений 3.5 мг-экв/г.

Полученные результаты могут служить основой для проведения направленного синтеза продукта с высокими ионообменными свойствами.

3.3. Исследование технологии получения фосфата титана из сернокислых титансодержащих растворов.

Основной задачей при разработке технологии фосфата титана является получение продукта с хорошими сорбционными свойствами. Для её решения изучены следующие технологические аспекты:

- влияние железа(III), присутствующего в растворе титансодержащего прекурсора на состав и свойства конечного продукта;
- выбор оптимального режима промывки TiP прекурсора;
- выбор модифицирующего щелочного агента для получения солевой формы TiP;
- химическая стабильность конечного продукта.

3.3.1. Влияние железа(III) на состав фосфата титана

Как правило, TiP получают из серно(соляно)кислых титансодержащих растворов путём введения в них фосфорной кислоты. Если для этой цели используются технологические растворы, содержащие помимо титана(IV) примеси других элементов, то появляется вероятность загрязнения ими конечного продукта за счёт одинаковой растворимости их с титаном(IV) или в результате сорбции на поверхности титанофосфатного осадка. В частности, в состав сфенового концентрата, выделяемого из «хвостов» нефелиновой флотации, входят соединения железа(II, III)-0.8-1.2% по Fe_2O_3. При сернокислотном вскрытии такого концентрата титансодержащие растворы содержат до 5 г/л железа в пересчете на Fe_2O_3. Продукционные растворы сернокислотного вскрытия перовскита содержат до 20 г/л по Fe_2O_3, ильменита – до 100 г/л по Fe_2O_3 [164-166]. Жидкие стоки производств, подлежащие утилизации, содержат до 10 г/л по TiO_2 и от 5 до 80 г/л железа в пересчёте на Fe_2O_3.

Известно [167], в условиях, соответствующих осаждению TiP фосфорной кислотой, железо(II) практически не осаждается и остается в

растворе. Так, при осаждении TiP из растворов, содержащих 38 г/л $FeSO_4$, степень перехода железа(II) в осадок не превышает 0.5%. Данные о поведении железа(III) при осаждении фосфатов титана(IV) отсутствуют.

Предпосылками для проведения исследований и обсуждения результатов были следующие данные. Титан(IV) в широкой области изменения его концентрации и кислотности в исходном растворе при добавлении в него H_3PO_4 образует гидратированную твёрдую фазу. Число аква-групп в осадке зависит от условий его получения [168].

Соли железа(III) в водных растворах в значительной степени гидролизованы. Наряду с образованием различных по составу октаэдрических гидроксо-аквакомплексов железа(III) происходит их полимеризация, особенно при нагревании, с образованием полиядерных комплексов, которые могут выделяться из раствора в коллоидном состоянии [169]. По мнению некоторых авторов – гидратированные фосфаты железа из сернокислых растворов под действием фосфорной кислоты осаждаются в незначительной степени [170]. В области pH – 0.5-1.7 и при отношении Fe_2O_3:P_2O_5 = 2:1 железо (III) в растворе присутствует в виде устойчивых моноядерных комплексов [171]. Этот факт объясняется высоким сродством ионов железа и фосфатных групп, обеспечивающим повышенную устойчивость их комплексов к гидролизу. Склонность к полимеризации у железа в указанных системах с образованием аква– и гидрофосфатных комплексов отмечается в области значений pH>2.5. Механизм формирования фосфатной твёрдой фазы в смешанных железо-титановых растворах практически не изучен.

Исследования проводили [172] с использованием сернокислого титанового раствора с концентрацией TiO_2 – 1.75 моль/л, H_2SO_4 – 4.25 моль/л, а также раствора сернокислого железа (III) с концентрацией Fe_2O_3 – 0.625 моль/л. Растворы (исходный объём растворов соответствовал заданному отношению TiO_2 к Fe_2O_3) смешивали в течение 30 мин и введением концентрированной H_2SO_4 доводили кислотность смеси до содержания H_2SO_4 – 4.5 моль/л. В качестве осадителя использовали фосфорную кислоту с концентрацией 65% H_3PO_4; расход H_3PO_4 соответствовал мольному отношению (TiO_2+Fe_2O_3):P_2O_5=1:1. Фосфорную кислоту добавляли в исследуемый раствор постепенно в течение 0.5-1 ч при перемешивании и нагревании (t – 80^{o}C), затем суспензию выдерживали 2 ч,

после чего выделенный осадок отделяли от жидкой фазы и промывали водой до pH водной вытяжки 3.5. Состав жидкой фазы (содержание TiO_2, Fe_2O_3, P_2O_5) устанавливали с помощью химического анализа, а твёрдой фазы – рентгеноспектрального анализа. Для этого осадки прокаливали при 850°С.

На рисунке 3.25 показано влияние исходного состава раствора на степень перехода компонентов в осадок, образующийся под воздействием фосфорной кислоты. Концентрационной характеристикой раствора выбрано отношение в нём количества молей TiO_2 к количеству молей Fe_2O_3 (далее TiO_2/Fe_2O_3).

а б

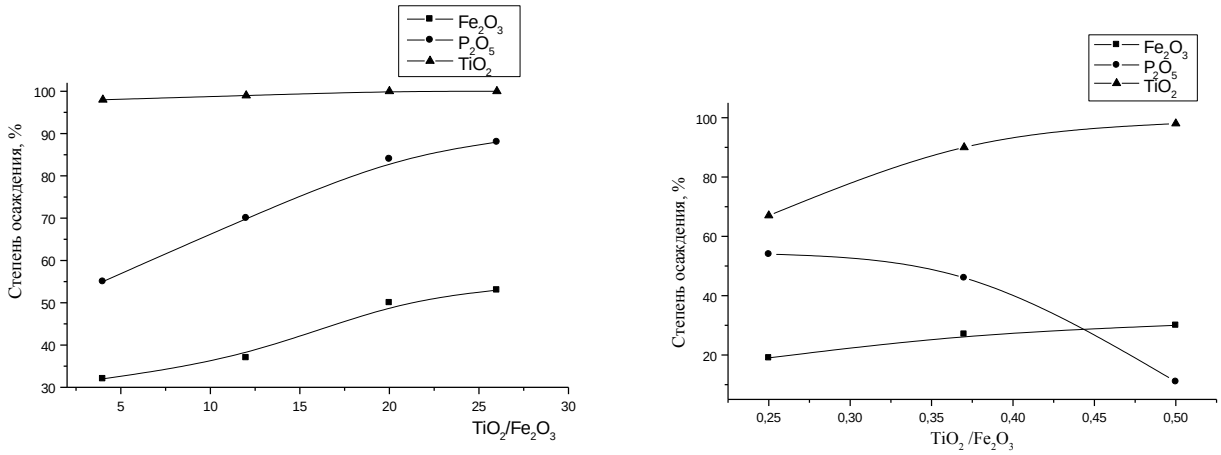
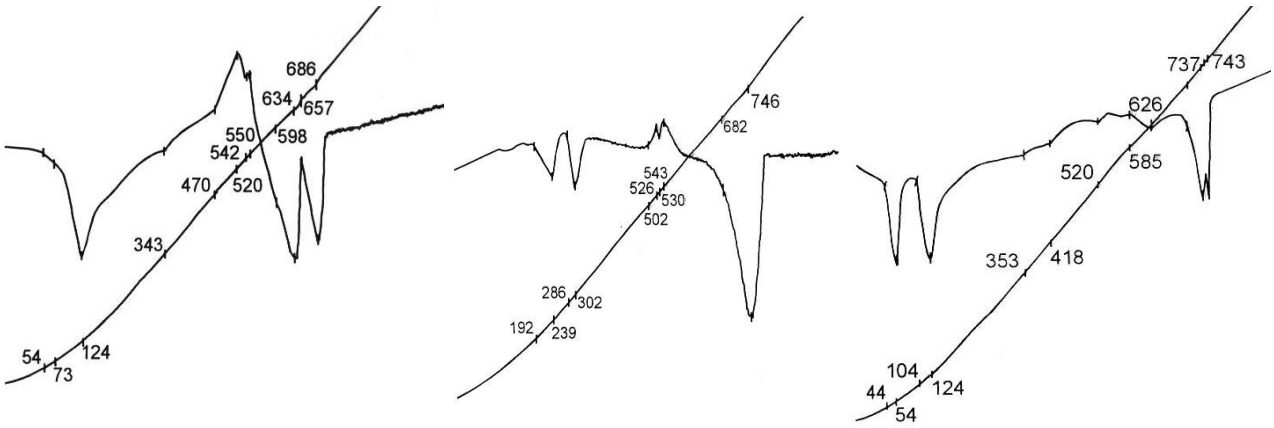


Рисунок 3.25 – Зависимость степени осаждения основных компонентов от состава исходного раствора: а – $C_{Fe_2O_3}$ = const (0.065 моль/л), б – C_{TiO_2} = const (0.125 моль/л)

В области изменения концентрации титана(IV) в растворе соответствующей отношению TiO_2/Fe_2O_3 = 4-20 (концентрация Fe_2O_3 не меняется и равна 0.0625 моль/л) и при указанном выше расходе фосфорной кислоты титан(IV) осаждается практически полностью. Степень осаждения железа(III) с 30% при TiO_2/Fe_2O_3 = 4 повышается с увеличением концентрации в растворе титана(IV) до 55%. Из чистого раствора сульфата железа(III) в аналогичных условиях формирование осадка не происходит. Повышение степени осаждения фосфора(V) связано, по-видимому, с образованием фосфатных соединений, содержащих железо. Следует отметить, что около 50% фосфорной кислоты (по P_2O_5) не вступает в реакцию и остаётся в жидкой фазе. При низкой концентрации в исследуемом

растворе титана(IV) (TiO_2 не меняется и равна 0.125 моль/л) и изменении концентрации железа(III) в соответствии с отношением TiO_2/Fe_2O_3=0.25-0.5 фосфатный осадок содержит от 3 до 7% Fe_2O_3, степень осаждения титана(IV) уменьшается с повышением концентрации железа(III). Увеличение количества фосфора, переходящего при этом в осадок, можно объяснить изменением состава этих осадков.

Для объяснения поведения железа(III) в сернокислом титановом растворе были использованы следующие литературные данные. Известно, что в сернокислых растворах титан(IV) существует в виде метатитановой и ортосульфотитановой кислот, соответственно ($Ti(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$) и ($Ti(OH)_3SO_4H \cdot 2H_2O$) [173]. При введении в него железа (III) менее склонная к гидролизу метатитановая кислота образует с ним полиядерные комплексы [174]. Это подтверждается данными ТГА. На термограммах осадка (рисунок 3.26а), выделенного при добавке в исследуемый раствор сульфата титана(IV) ацетона, присутствует эффект удаления воды при 124^oC и двойной эффект десульфатизации при 598^oC и 686^oC. В целом, термограмма схожа с термолизом сульфометатитановой (десульфатизация при 600^oC) и сульфортотитановой (десульфатизация при 700^oC) кислот. При взаимодействии титана (IV) с железом(III) в растворе образуется комплекс, термолиз которого отличается от термолиза чистой титановой фазы (рисунок 3.26 б-в). В частности, отсутствует эффект, соответствующий удалению связанных гидроксильных групп из комплексов железа(III) – 286^oC, 302^oC, а также эффект десульфатизации, принадлежащий метатитановой кислоте, а появление двух эффектов десульфатизации при 728^oC и 737^oC не соответствуют ни чистому сульфату железа(III), ни сульфоортотитановой кислоте. По-видимому, в осадке содержится новая фаза, формирующаяся на основе железо-титанового комплекса, который образуется при смешивании исходных растворов.



а б с

Рисунок 3.26 – Термограммы осадков, выделенных ацетоном из растворов
а – сульфата титана (IV); б – сульфата железа (III);
в – сульфата титана + сульфата железа

При введении в исследуемые смеси растворов осадителя (фосфорной кислоты) разрушение этих комплексов по всей вероятности полностью не происходит. Помимо чистого гидратированного фосфата титана образуется фосфатсодержащая фаза на основе железо-титанового комплекса. Поскольку полнота осаждения железа(III) далека от максимальной, можно предположить, что в растворе железо(III) остаётся в виде устойчивых моноядерных железо-фосфатных комплексов, растворимость которых в исследуемых условиях значительно выше, чем полиядерных. С увеличением концентрации титана(IV) в исходном растворе доля метатититановой кислоты в нём повышается и соответственно увеличивается количество железа(III), связанного с титаном в полиядерные комплексы. И, как следствие, степень осаждения железа(III) возрастает. В случае значительного избытка железа(III) по отношению к титану(IV) в растворе превалируют устойчивые железо-титановые комплексы, что затрудняет образование и дальнейшее осаждение фосфатов титана. Степень осаждения железа при этом составляет примерно 25% по Fe_2O_3.

В таблице 3.13 приведён состав осадков, выделенных в изучаемой сернокислотной титаножелезистой системе при добавлении фосфорной кислоты. В связи с тем, что осадки рентгеноаморфны, данные полученные при их изучении с помощью РФА и ИК спектроскопии не позволяют с

достаточной точностью судить об их фазовом составе и характере связей. Поэтому состав осадков устанавливали, исходя из результатов химического анализа.

Сопоставляя данные по составу фильтратов, полученных после отделения фосфатного осадка и составу конечных продуктов, можно сделать следующие выводы. При высокой исходной концентрации TiO_2 железо(III), перешедшее из раствора в осадок, обладает низкой растворимостью в воде и его содержание в конечном продукте соответствует его степени осаждения в присутствии H_3PO_4. Содержание железа(III) в осадках, выделенных из растворов с высокой концентрацией его в растворе не коррелирует с его степенью осаждения. По-видимому, железо(III) сорбируется на активной поверхности титанофосфатного осадка, а при его промывке водой происходит десорбция с переходом железа(III) в раствор.

Таблица 3.13 – Характеристика фосфатных осадков, выделенных из сернокислых титановых растворов в присутствии железа(III)

TiO_2/Fe_2O_3 в исх. растворе, моль	Состав осадков, % масс			Влажность, %	ППП, %	TiO_2:Fe_2O_3: P_2O_5:H_2O, моль
	TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5			
0.25	33.6	0.55	31.1	65.1	77.6	1: 0.01: 0.6:10
0.33	27.5	0.53	35.9	62.4	71.2	1: 0.01: 0.7:12
0.50	25.9	0.45	38.3	71.3	82.3	1: 0.01: 0.8:15
4	30.4	0.45	28.1	54.9	66.0	1:0.006:0.5:10
12	34.4	0.53	33.4	55.8	67.3	1:0.007:0.6: 9
20	34.4	0.66	34.6	58.1	70.0	1:0.009:0.6: 9
26	37.0	0.66	38.0	59.0	71.3	1:0.008:0.6: 9

Проведенные исследования показали, что при введении фосфорной кислоты в сернокислые титаножелезистые растворы в широкой области изменения в них концентрации титана(IV) и железа(III) происходит формирование осадков, состоящих в основном из гидратированного фосфата титана с примесью фосфата железа не превышающей 0.66% по Fe_2O_3. Установлено, что при высокой концентрации в растворе железа(III)

происходит его сорбция на поверхности частиц гидратированного фосфата титана.

Исследования по синтезу фосфатов титана из сернокислых растворов вскрытия сфенового концентрата показали, что конечные осадки содержат 0.2-0.3% железа в пересчете на Fe_2O_3.

Известны работы по модифицированию TiP соединениями железа(III). Введение модификатора в состав фосфата титана в количестве до 2.5% по Fe_2O_3 повышает кислотные свойства последнего, что обеспечивает проведение процессов сорбции в более кислых средах, способствует структурированию сорбентов, уменьшая их степень гидратации, без снижения значений сорбционной емкости [175]. Следовательно, присутствие железа в осадках фосфата титана не оказывает отрицательного влияния на свойства сорбента и нет необходимости дополнительной отмывки сорбента от примесей железа.

3.3.2. Изучение деструкции фосфата титана при его водной обработке

Для получения аморфных фосфатов титана с воспроизводимыми свойствами следует строго соблюдать основные технологические параметры как при проведении процесса синтеза титанофосфатных прекурсоров, так и при их дальнейшей обработке до конечных продуктов. Данные по влиянию водной обработки титанофосфатного прекурсора на его структуру позволят стабилизировать технологию и получать иониты с регулируемыми свойствами [176].

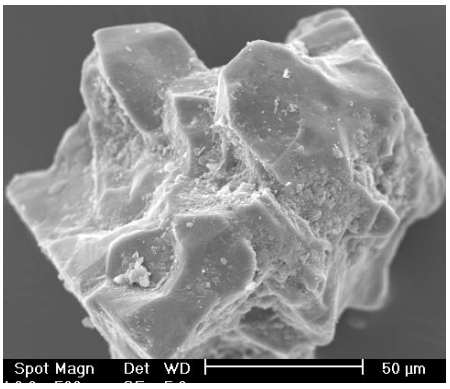
Синтез титанофосфатного прекурсора проводили согласно ранее приведенной методике. Фильтрованием отделяли твердую фазу, промывали её на фильтре 5% раствором H_3PO_4 для удаления маточного раствора, а затем водой до заданного значения pH – 1.6-3.5. Промытый осадок сушили вначале на воздухе, а затем при температуре 60^oC. Состав полученных осадков приведен в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Химический состав и поверхностные свойства фосфатов титана, промытых до заданных значений pH

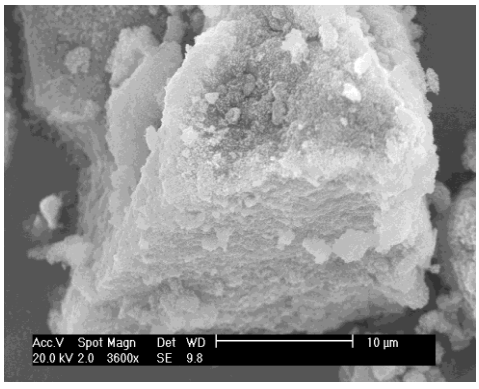
Условия промывки	Содержание, мас.%		$S_{уд}$, $м^2/г$	Общий объем пор, $м^3/г$	Объем микропор $см^3/г$	Площадь микропор $м^2/г$	Средний диаметр пор, нм
	TiO_2	P_2O_5					
Исходный	30.62	53.50	-	-	-	-	-
Промыт до pH 1.6	30.23	48.28	15.9	0.041	0.00001	0.32	5.1
Промыт до pH 2.5	30.24	37.57	96.6	0.628	0.0002	2.6	16.6
Промыт до pH 3.5	30.81	32.81	112.7	0.673	0.002	5.4	22.4

Изучение морфологических особенностей порошка показало, что его частицы являются сросшимися агломератами, которые отличаются как формой, так и размером. На рисунке 3.27а представлен компактный агломерат, состоящий из плотноупакованных частиц. Водная обработка осадка сопровождается гидратацией с разрыхлением исходных агломератов и аморфизацией частиц. Степень аморфизации повышается с увеличением продолжительности промывки (рисунок 3.27 б-г).

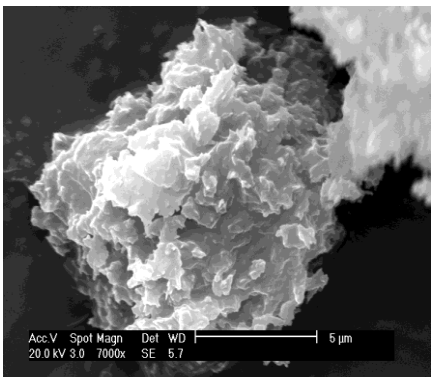
а



б



в



г

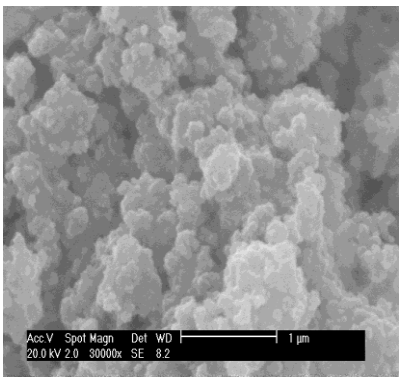


Рисунок 3.27 – СЭМ изображение частиц исходного (а) прекурсора фосфата титана и промытого до значений pH 1.6 (б), 2.5 (в), 3.5 (г)

Судя по данным химического анализа, в процессе водной обработки фосфаты Ti(IV) гидролизуются. При этом фосфат-ионы переходят в раствор. Для объяснения механизма деградации прекурсора в процессе водной обработки изучена его структура.

Данные РФА TiP прекурсора представлены на рисунке 3.28а. Несколько широких рефлексов в области $2\theta=8\text{-}30^0$ и при $2\theta=8.8^0$ характеризуют структуру полукристаллического фосфата титана предположительного состава $TiO(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$.

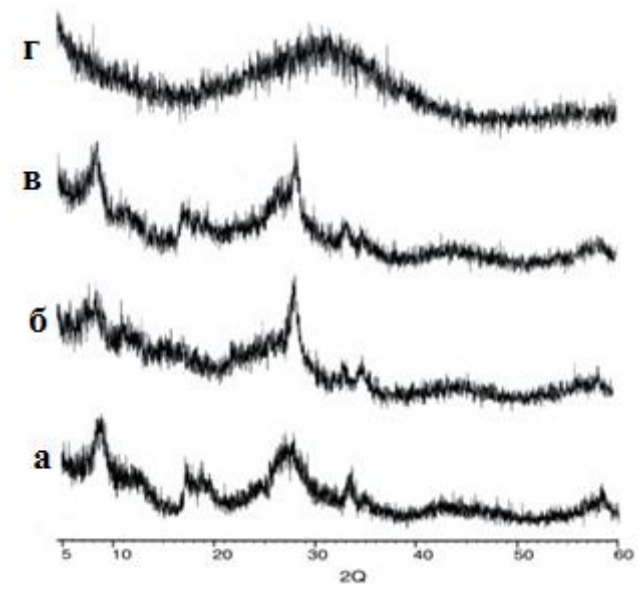


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы образцов фосфата титана исходного (а) и промытого до pH 1.6 (б), 2.5 (в), 3.5 (г)

Согласно данным ТГ анализа (рисунок 3.29) термолиз осадка протекает в три ступени, что соответствует потерям кристаллизационной (50-170^{o}C), и структурной воды, обусловленной конденсацией $H_2PO_4^-$ групп (170-300) и 300-700^{o}C. Потери массы на каждой ступени составляют 9.7, 4.8, 4.7% соответственно. С учетом данных РФА и ТГ термодеструкцию прекурсора можно представить в следующем виде:

$$TiO(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O \xrightarrow[50\text{-}170^oC]{-2H_2O} TiO(H_2PO_4)_2 \xrightarrow[300-700^0C]{-2H_2O} TiO(PO_3)_2$$

Теоретические потери массы при фазовом переходе должны составлять 9.6, 4.8 и 4.8% и практически совпадают с экспериментальными данными, подтверждая наше предположение, что состав осажденного прекурсора отвечает химической формуле $TiO(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$.

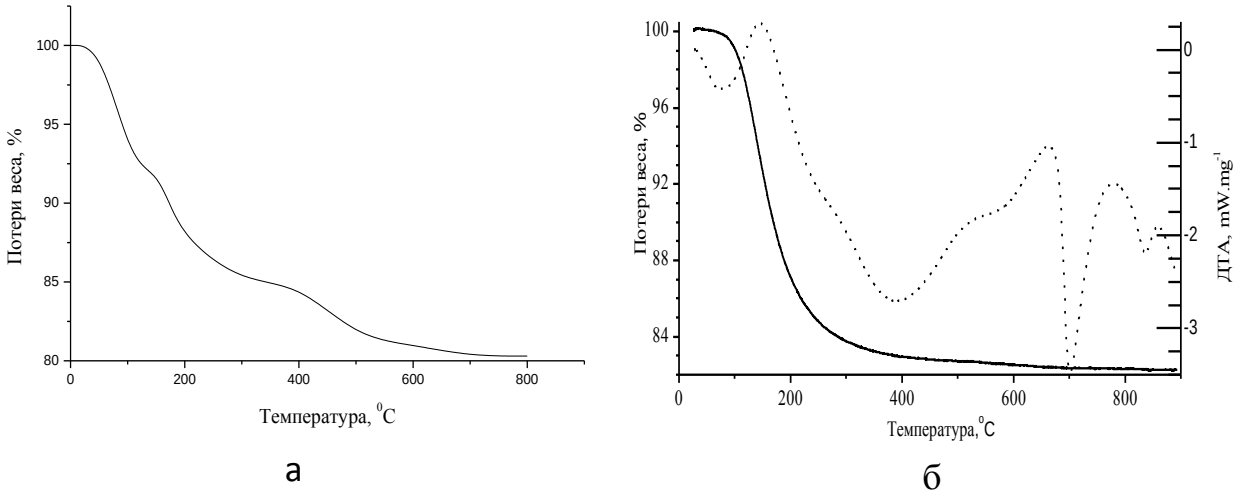


Рисунок 3.29 – Термограммы образцов фосфата титана исходного (а) и промытого до pH 3.5 (б)

В процессе водной обработки титанофосфатный прекурсор претерпевает существенные структурные изменения. Согласно данным РФА (рисунок 3.28 б-г) промывка осадка до достижения величины pH раствора 2.5 ведет к уменьшению основного рефлекса при $2\theta=8.8^0$. Несмотря на то, что продукт сохраняет слабую кристалличность, структура его нарушается. При промывке до pH=3.5 прекурсор становится полностью рентгеноаморфным. ИК-спектры (рисунок 3.30) показали, что в процессе промывки происходит депротонирование фосфатных групп, и, если при pH 1.6 сохраняются дигидрофосфатные группы, максимум характеристической полосы поглощения которых соответствует 1122 см$^{-1}$, то дальнейшая промывка ведёт к образованию гидрофосфатных групп, у которых отклик при 1015-1035см$^{-1}$ соответствует P-O валентным колебаниям HPO_4^{2-}-групп [177-178]. Увеличение интенсивности полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды в области 3200 и 1600 см$^{-1}$, свидетельствует об увеличении количества воды в осадках. Полосы, относящиеся к колебаниям Ti-O групп, постепенно уменьшаются, а при pH=3.5 полностью исчезают. Это обусловлено как аморфизацией осадков, так и гидроксилированием Ti-O связей с образованием Ti-OH групп.

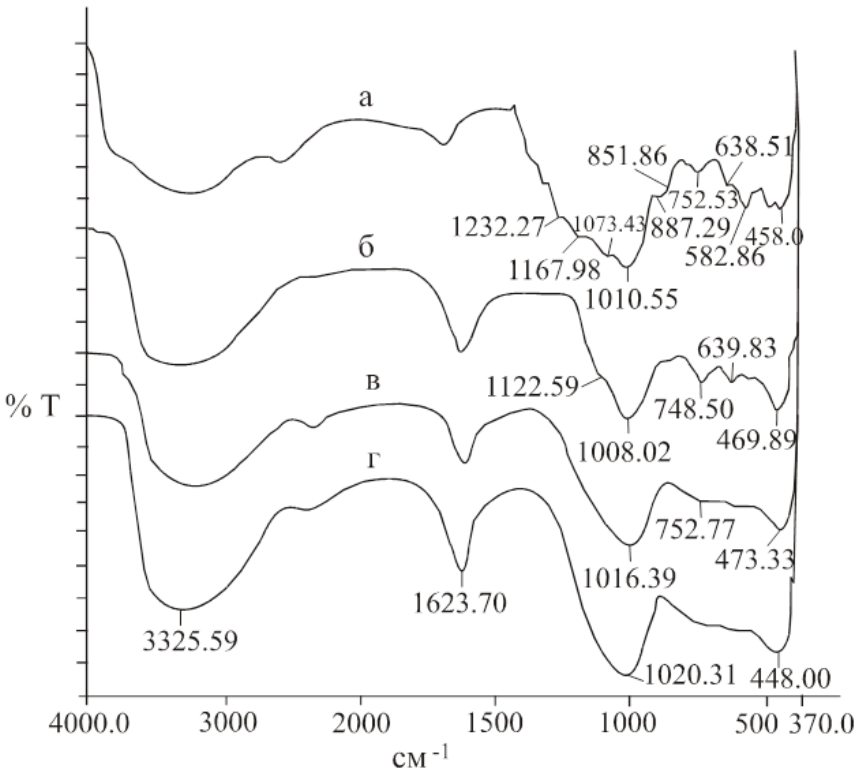


Рисунок 3.30 – ИК спектры образцов исходного фосфата титана (а) и промытого до pH 1.6 (б), 2.5 (в), 3.5 (г)

ЯМР анализ образца, промытого до pH=3.5, показал, что фосфор более чем на 90% находится в виде гидрофосфатных групп (рисунок 3.31).

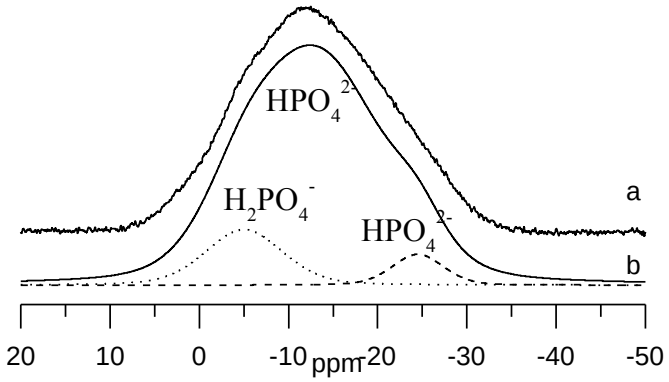


Рисунок 3.31 – ЯМР спектр фосфата титана (а), промытого до pH 3.5, б – математическая обработка спектра с помощью программ Spinsight и DMfit

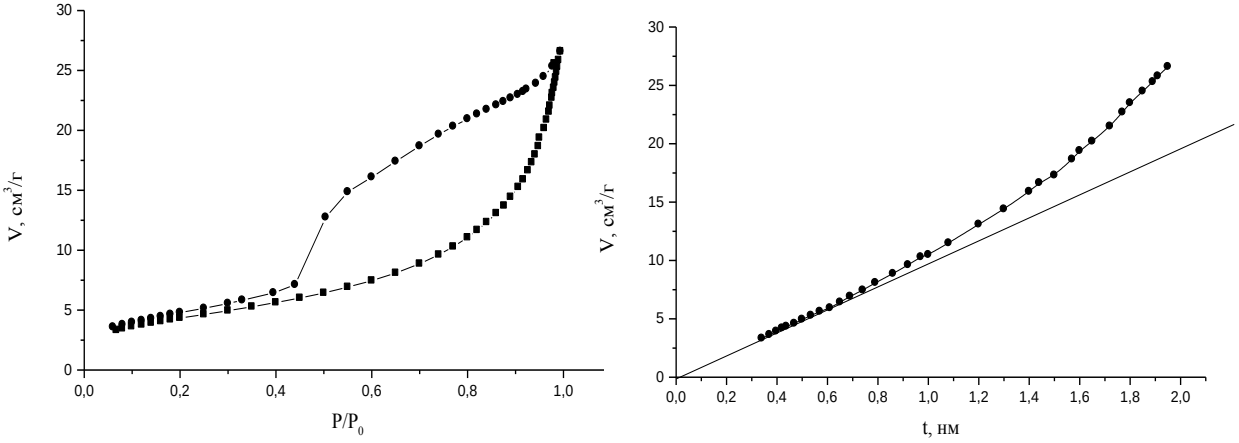
Для получения дополнительной информации о структуре ионита, подвергшегося глубокой водной обработке, был выполнен ТГА анализ образца, промытого до pH=3.5 (рисунок 3.29 б). Конечный продукт термолиза по данным РФА представлен фазой состава $Ti_4P_5O_{20}$. По данным ДТА первый эндоэффект при 100°С обусловлен удалением физически адсорбированной воды (потери веса на этой стадии составляют 7.3%). Потеря гидроксильных групп и конденсация фосфатных групп происходит в

интервале 170-700°С. Оба процесса протекают одновременно и на кривой ТГ не выражены в виде четких ступеней. Потери веса на этой стадии составляют 10.4%. Общие потери веса (17.7%) соответствуют удалению 2.3 молекул H_2O. Совокупность проведенных исследований позволяет предположить, что водная промывка прекурсора ведет к образованию гидроксофосфата титана, термолиз которого можно представить в следующем виде:

$$4Ti(OH)_{1.6}(HPO_4)_{1.2}\cdot 0.9H_2O \xrightarrow[50-170^0C]{-3.6H_2O} 4Ti(OH)_{1.6}(HPO_4)_{1.2} \xrightarrow[170-700^0C]{-5.6H_2O}$$

$$\rightarrow Ti_4P_5O_{20}$$

В процессе водной обработки меняются поверхностные свойства TiP, которые оказывают влияние на сорбционные свойства ионитов. На рисунке 3.32 представлены изотермы адсорбции-десорбции и t-plot для образца TiP, промытого до pH 1.6.

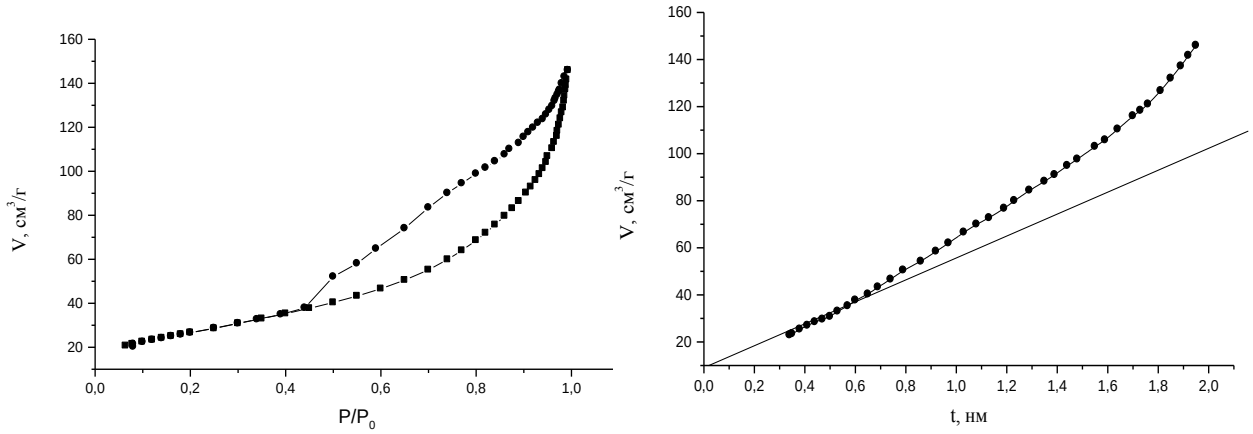


а б

Рисунок 3.32 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и зависимость объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot) (б) для образца фосфата титана, промытого до pH 1.6

В соответствии с классификацией Брэнауэра данная изотерма относится к IV типу, с петлей гистерезиса типа В при p/p_0=0.35. Это означает, что образец обладает мезопористой структурой. Десорбционная ветвь петли гистерезиса обусловлена капиллярным испарением адсорбата из пространства между пластинчатыми частицами, которые имеют щелеобразные промежутки [163]. При построении t-plot было обнаружено, что отклонение кривой от касательной начинается при t=0.7 нм, что

соответствует p/p_0=0.5. Это значение выше, чем относительное давление, при котором начинается петля гистерезиса, что подтверждает доминирующее присутствие мезопор. Касательная выходит из начала координат, следовательно, микропоры в данном образце отсутствуют. Распределение пор по диаметру достаточно однородное (рисунок 3.35а) с максимумом при 3.5 нм. Средний диаметр пор, рассчитанный по уравнению Дубинина-Радушкевича, составляет 5 нм. Более глубокая водная обработка образца до pH 2.5 приводит к изменению его пористости. Изотерма адсорбции-десорбции (рисунок 3.33а) практически аналогична предыдущему образцу, но петля гистерезиса имеет более узкую форму и начинается при значениях p/p_0=0.45.



а б

Рисунок 3.33 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и зависимость объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата(t-plot) (б) для образца фосфата титана, промытого до pH 2.5

Отклонения от касательной при построении t-plot начинается при t=0.8 нм, что соответствует p/p_0=0.65. Увеличение общего объема пор и удельной поверхности образца почти в 6 раз свидетельствует о разупорядочивании структуры и появлению мезопор различного размера, что подтверждается и кривой распределения пор (рисунок 3.35б). Основная доля пор представлена в виде узких мезопор (интенсивный пик с максимумом 3.4 нм). Промывка до pH 3.5 ведет к дальнейшему деструктурированию образца (рисунок 3.34).

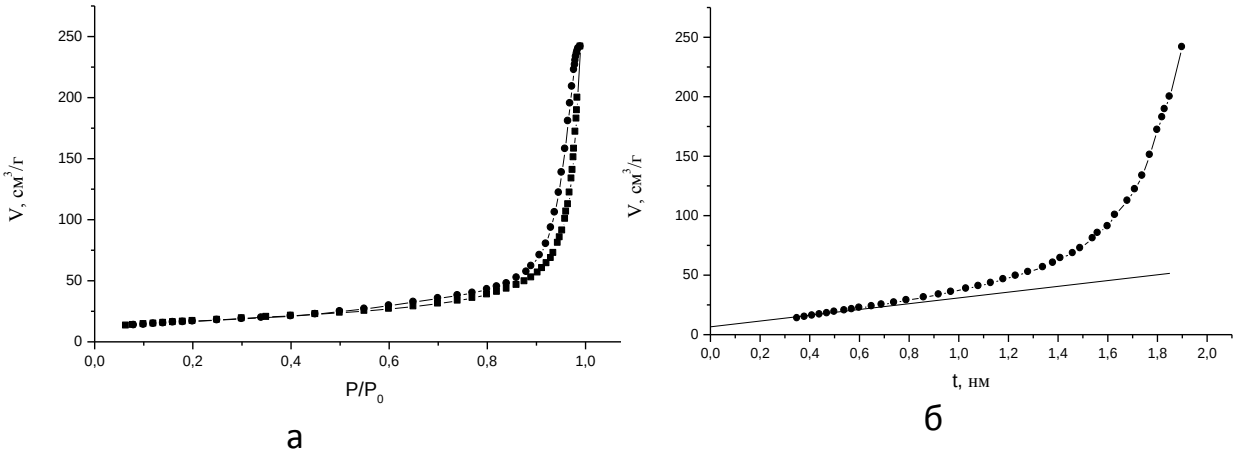


Рисунок 3.34 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и зависимость объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата(t-plot) (б) для образца фосфата титана, промытого до pH 3.5

В соответствии с классификацией IUPAC узкая петля гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции относится к H1 типу и характерна для образцов, состоящих из агломератов сферических частиц однородного размера [163]. Петля гистерезиса проявляется при достаточно высоких относительных давлениях (p/p_0>0.7), что связано с капилярной конденсацией и ассоциируется с большим размером пор. Кривая распределения (рисунок 3.35 в) имеет широкий пик соответствующий 40-50 нм. Количество узких мезопор незначительно.

В результате проведенных исследований определена структура титанофосфатного прекурсора, выделенного из сернокислого раствора титана(IV). Синтезированный продукт характеризуется как полукристаллический фосфат титана состава $TiO(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ мезопористой структуры с достаточно равномерным распределением пор по размерам. В процессе водной промывки происходит постепенное разрушение структуры прекурсора по мере увеличения значений pH раствора и при достижении pH=3.5 он становится полностью рентгеноаморфным. Разупорядочивание структуры ведет к появлению широкого спектра пор с доминированием крупных мезопор. Водная обработка сопровождается депротонированием дигидрофосфатных групп с образованием HPO_4^{2-} групп и их частичным замещением на ион гидроксила.

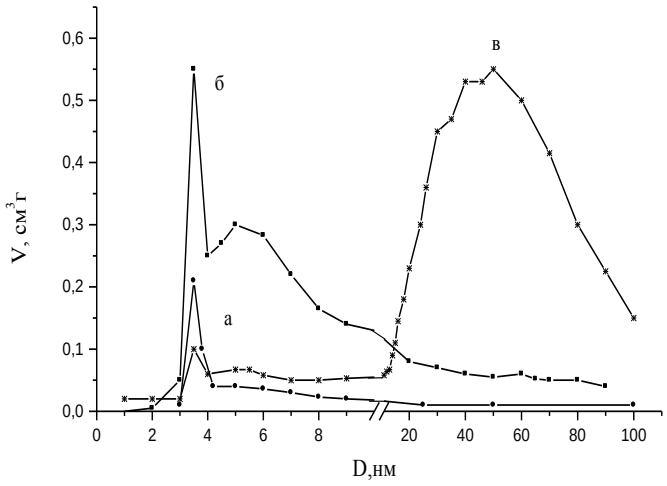


Рисунок 3.35 – Кривая распределения пор по объему, полученная для образца фосфата титана, промытого до pH 1.6 (а), 2.5 (б), 3.5 (в)

3.3.3. Влияние солевой обработки фосфата титана на его структуру и сорбционные свойства

Технологии ионного обмена широко используются для очистки промышленных водных стоков и в процессах водоподготовки [179]. Иониты в водородной форме не могут применяться в данных технологиях ввиду регламентированного значения pH очищенных вод. Для этих целей используются материалы в солевой форме.

Важным фактором при ионообменном поведении фосфатов титана является его структура и степень кристалличности. Кристаллические материалы в водородной форме имеют регулярную структуру с межслоевым расстоянием 7.6 Å. Перевод их в солевую форму ведет к расширению межслоевого пространства до 11 Å, что значительно облегчает внедрение обменивающихся ионов в решетку ионита [119]. Аморфные материалы представляют собой агломераты частиц с плохо сформированными слоями [180]. Перевод гелей в солевую форму также может вести к расширению слоев, а дефекты структуры могут оказывать положительное влияние на ионообменные свойства материала.

Поэтому было изучено влияние солевой обработки TiP на его структуру и сорбционные свойства в зависимости от химического состава композиции и природы щелочного агента. Полученные данные могут иметь практический интерес в направлении синтеза фосфатов титана с заданными свойствами.

В качестве объектов исследований использовали TiP с различным уровнем кристалличности. Для получения кристаллического материала аморфный TiP обрабатывали при нагревании до температуры кипения суспензии 1М или 3М фосфорной кислотой [181, 182]. Конечные продукты промывали водой до значения pH =2.0-2.2 и сушили при температуре 60^{o}C.

Для перевода ионитов в солевую форму использовали различные щелочные агенты, а именно 0.1 М растворы NaCl, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ и 0.01N раствор NaOH. Навеску TiP заливали расчетным количеством щелочного раствора, исходя из содержания обменного катиона 5 ммоль/г сорбента, и выдерживали при перемешивании до равновесного значения pH. Осадки промывали водой для удаления маточного раствора и сушили при 60^{o}C. Сорбционную способность полученных материалов по отношению к иону Cu^{2+} проверяли в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фазы 1:200. Концентрация иона меди в исходном растворе составляла 0.44 г/л.

В результате проведенного синтеза был получены TiP продукты, химический состав которых приведен в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Химический состав фосфатов титана

№	TiO_2, %	P_2O_5, %	Ti:P (моль)	Химическая формула
1	30.76	38.22	1:1.4	$Ti(OH)_{1.2}(HPO_4)_{1.4}\cdot H_2O$
2	29.87	44.51	1:1.7	$Ti(OH)_{0.6}(HPO_4)_{1.7}\cdot H_2O$
3	26.96	48.28	1:2	$Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$

Согласно данным РФА (рисунок 3.36), продукт 1 представляет собой материал, сохраняющий аморфную структуру при термической обработке до 600^{o}C, кристаллическая фаза с межслоевым расстоянием 3.7 Å проявляется при прокаливании продукта при 750^{o}C.

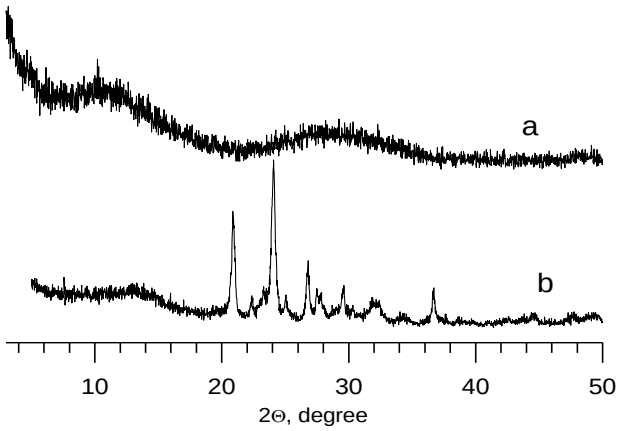


Рисунок 3.36 – РФА анализ аморфного фосфата титана, просушенного при 60°С (а) и прокаленного при 750°С (б)

Кристалличность образцов увеличивается при обработке аморфного материала 1М раствором фосфорной кислоты (проба 2). Это связано с возможностью замещения гидроксильных лигандов или молекул координированной воды на фосфатные группы. Синтезированный продукт имеет полукристаллическую структуру с широкими пиками в диапазоне $2\theta=15\text{-}30^{o}$ (рисунок 3.37(1)).

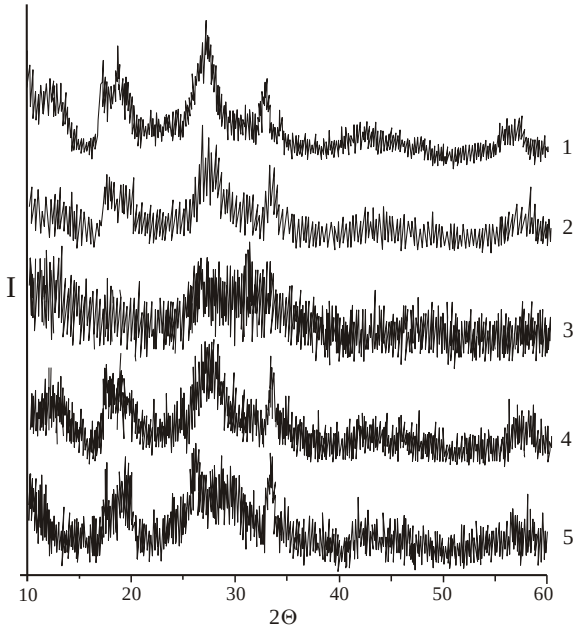


Рисунок 3.37 – РФА анализ полукристаллического фосфата титана (1) и модифицированного NaCl (2), NaOH (3), $(NH_4)_2CO_3$ (4), Na_2CO_3 (5)

Данные ИК спектроскопических исследований образца 2 представлены на рисунке 3.38(1). Основное отличие полученного спектра от ИК спектра аморфного продукта заключается в появлении колебаний, проявляющихся при 750 и 650 $см^{-1}$ и относящихся к Ti-O вибрациям Ti-O-P матрицы. Широкая полоса в области 3300 $см^{-1}$, характеризующая колебания гидроксильных групп и адсорбированной воды становиться менее интенсивной. Уменьшение количества гидроксильных групп в образце подтверждается и смещением валентных колебаний P-OH групп в более

коротковолновую область, что характеризует более прочную связь фосфатных групп с атомами титана в Ti-O-P матрице. Потери массы по данным ТГА анализа составляют 15.3%, что соответствует удалению 3.5 молей воды. На основании полученных данных можно констатировать, что синтезированный продукт представляет собой соединение с общей формулой $Ti(OH)_{0.6}(HPO_4)_{1.7}\cdot H_2O$.

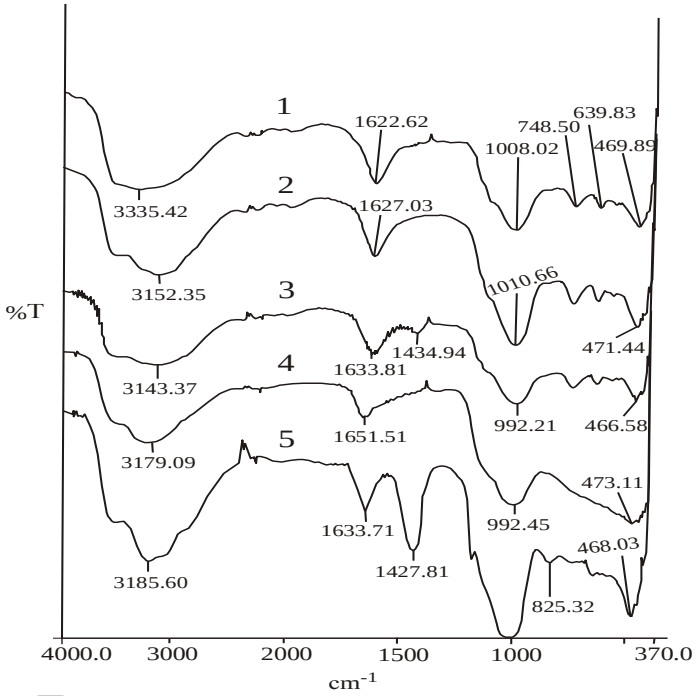


Рисунок 3.38 – ИК спектры полукристаллического фосфата титана (1) и обработанного NaCl (2), Na_2CO_3 (3), NaOH (4), $(NH_4)_2CO_3$ (5)

Повышение концентрации фосфорной кислоты при гидротермической обработке осадка до 3М ведет к получению кристаллического продукта, который идентифицируется как α-фаза TiP (продукт 3), общей формулы $Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$ (рисунок 3.39(1)). Эти выводы подтверждаются и ИК спектроскопическими исследованиями (рисунок 3.40(1)).

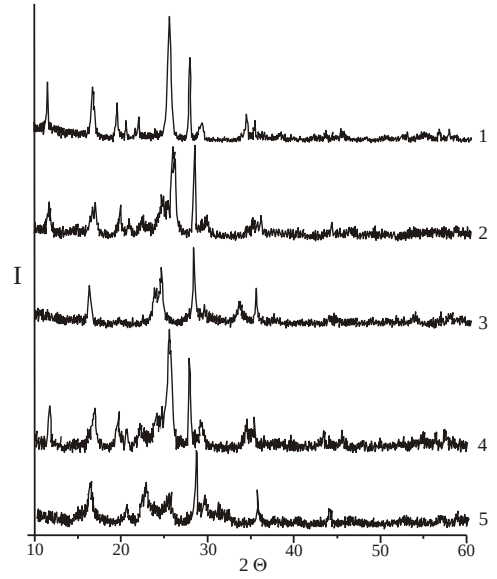


Рисунок 3.39 – РФА анализ кристаллического фосфата титана (1) и обработанного NaCl (2), NaOH (3), $(NH_4)_2CO_3$ (4), Na_2CO_3 (5)

На представленном ИК спектре не отмечено колебаний при 750 $см^{-1}$, характеризующих наличие гидроксильных групп в образце, а полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды, становятся менее разрешенными по сравнению с предыдущими образцами. Термолиз осадка показал, что потери веса при прокаливании составляют 9.2%, что соответствует потере 2 молей воды.

Обработка образцов щелочными агентами с целью получения солевой формы ведет к изменению структуры материалов. Наблюдаемая аморфизация образцов обусловлена как слоевым разупорядочиванием структуры при замещении водорода на щелочной агент, так и гидролитическим разрушением материала.

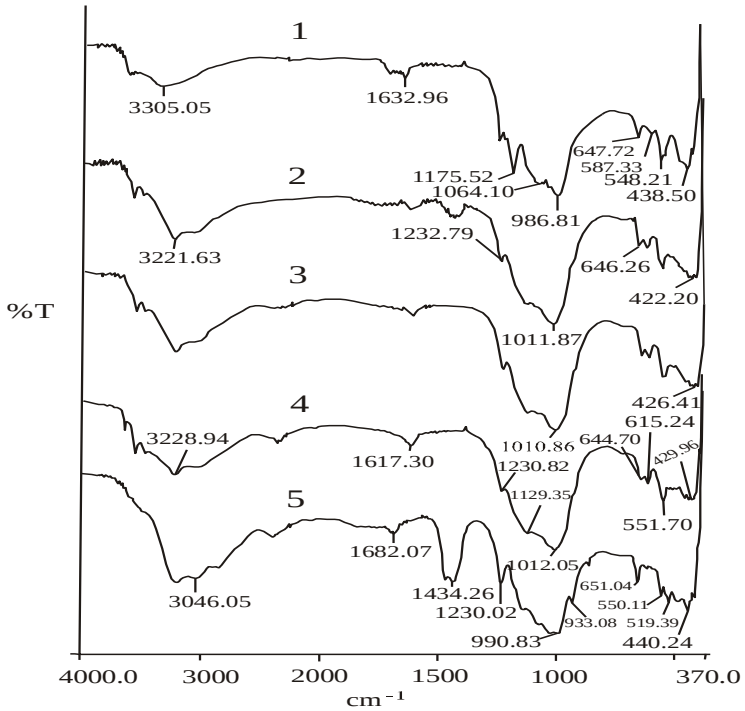


Рисунок 3.40 – ИК спектры кристаллического фосфата титана (1) и обработанного NaCl (2), Na_2CO_3 (3), NaOH (4), $(NH_4)_2CO_3$ (5)

В таблице 3.16 приведены данные по исходным растворам и результаты, полученные после солевой обработки образцов.

Таблица 3.16 – Солевая обработка фосфатов титана различными щелочными агентами

Щелочной агент	Исходное pH растворов	Равновесное pH суспензии образцов		
		1	2	3
NaCl	5.70	2.2	2.05	1.41
$(NH_4)_2CO_3$	8.42	8.28	8.21	8.17
Na_2CO_3	12.25	9.98	9.47	9.26
NaOH	12.47	8.43	5.37	2.36

Согласно данным РФА анализа и ИК спектроскопии, аморфный продукт не показал существенных изменений при переводе в солевую форму, хотя уменьшение значений pH свидетельствует об активном замещении H^+ на Na^+. Для получения дополнительной информации о текстурных изменениях в образцах был выполнен БЭТ-анализ, результаты которого представлены в таблице 3.17 и на рисунке 3.41.

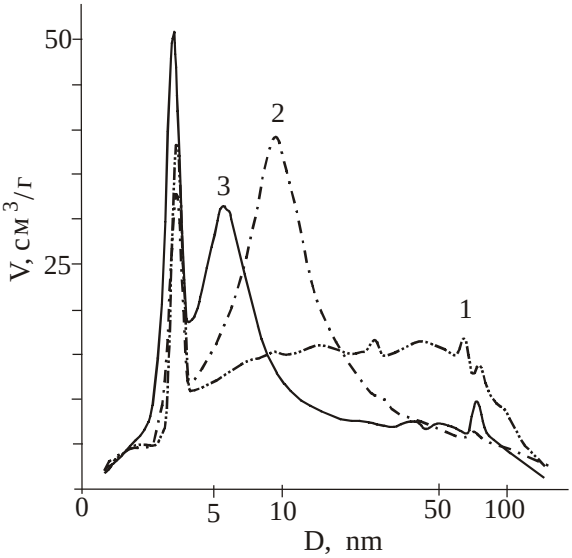


Рисунок 3.41 –
Кривые распределения пор по объему для аморфного TiP (1) и модифицированного Na_2CO_3 (2), NaOH (3)

Таблица 3.17 – Поверхностные свойства аморфного TiP

Характеристика поверхности	Исходный образец	Обработанный			
		NaCl	$(NH_4)_2CO_3$	Na_2CO_3	NaOH
$S_{уд}$, $м^2/г$	91.4	94.5	109.9	125.8	143.4
$V_{пор}$, $см^3/г$	0.63	0.64	0.68	0.77	0.85
$V_{микропор}$, $см^3/г$	0.005	0	0	0	0
$R_{средн}$, нм	23.8	19.6	16.2	13.4	12.6

Очевидно, что внедрение щелочного агента в структуру аморфного материала меняет его поверхностные свойства. Увеличивается удельная поверхность образцов и общий объем пор за счет появления узких мезопор, при этом средний диаметр пор уменьшается. Наибольшие текстурные изменения характерны для образцов, обработанных NaOH и Na_2CO_3.

Для полукристаллического образца при обработке раствором NaCl по результатам РФА структурные изменения незначительны, меняется интенсивность главных пиков без уширения дифракционных максимумов, обмен на щелочной катион проходит без изменения межплоскостного

расстояния. Обработка образца раствором $(NH_4)_2CO_3$ ведет к изменению ширины и интенсивности основного рефлекса, что свидетельствует об изменении межплоскостного расстояния. Внедрение крупного катиона аммония в структуру сопровождается расширением слоев и увеличением межслоевого пространства. При модифицировании с использованием Na_2CO_3 и NaOH образец становится практически рентгеноаморфным и дифракционная картина продукта становится аналогичной аморфному образцу. Очевидно, что в этом случае происходит полное разупорядочивание структуры. Эти выводы подтверждаются и данными ИК спектроскопических исследований. Основные отличия от исходного спектра наблюдаются для образцов, обработанных $(NH_4)_2CO_3$ и NaOH. В первом случае изменение интенсивности полосы поглощения в области 3200 $см^{-1}$ и появление адсорбционной полосы при 1427 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии в образце NH_4^+-групп [183]. Значительное нарушение структуры для образца, обработанного щелочью, проявляется в исчезновении деформационных колебаний Р-ОН групп в области 750-500 $см^{-1}$. Поверхностные свойства образцов в солевой форме сведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Поверхностные свойства полукристаллического фосфата титана

Характеристика поверхности	Исходный	Обработанный			
		NaCl	$(NH_4)_2CO_3$	Na_2CO_3	NaOH
$S_{уд}$, $м^2/г$	75.7	75.2	83.0	102.0	112.5
$V_{пор}$, $см^3/г$	0.232	0.231	0.237	0.242	0.247
$V_{микропор}$, $м^3/г$	0	0	0	0	0
$R_{средн}$, нм	9.7	8.7	8.2	7.3	6.3

Увеличение удельной поверхности и общего объема пор для образцов, обработанных Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ свидетельствует об изменении текстурных свойств образцов и появлении узких мезопор. Это подтверждается и кривыми распределения пор (рисунок 3.42).

Для кристаллического образца перевод в солевую форму влечет за собой незначительные структурные изменения. Снижение интенсивности основных рефлексов и расширение дифракционных максимумов отмечено для образцов, обработанных Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, при этом продукты сохраняют

свою кристалличность (рисунок 3.39). Обмен водорода на щелочной катион подтверждается данными ИК спектроскопии. Понижение частоты основной адсорбционной полосы при 1010 $см^{-1}$ свидетельствует о депротонации Р-ОН групп и появлении Р-О-Ме связи.

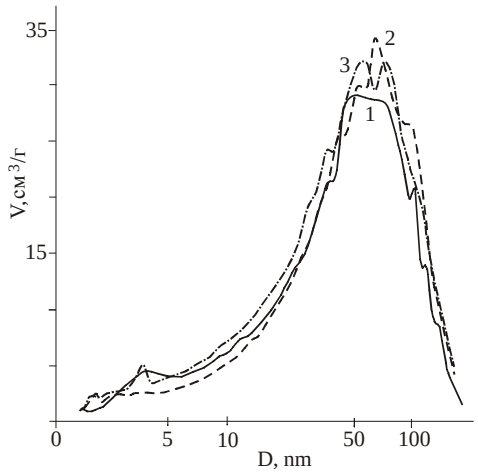


Рисунок 3.42 – Кривые распределения пор по объему для полукристаллического фосфата титана (1) и обработанного Na_2CO_3 (2), $(NH_4)_2CO_3$ (3)

Анализ поверхностных свойств образца показал, что внедрение щелочного катиона в структуру сопровождается увеличением общего объема пор и уменьшением доли микропор (таблица 3.19). Обработанные продукты сохраняют свою мезопористую структуру с преобладанием широких мезопор (рисунок 3.43).

Таблица 3.19 – Поверхностные свойства кристаллического фосфата титана

Характеристика поверхности	Исходный	Обработанный			
		NaCl	$(NH_4)_2CO_3$	Na_2CO_3	NaOH
$S_{уд}$, $м^2/г$	53.8	53.4	52.6	59.5	60.6
$V_{пор}$, $см^3/г$	0.22	0.281	0.262	0.266	0.292
$V_{микропор}$, $м^3/г$	0.005	0.002	0.002	0.003	0.003
$R_{средн}$, нм	17.5	21.0	20.2	19.7	18.7

В целом, анализ полученных результатов свидетельствует, что чем ниже уровень кристалличности материала, тем большему воздействию он подвергается при щелочной обработке.

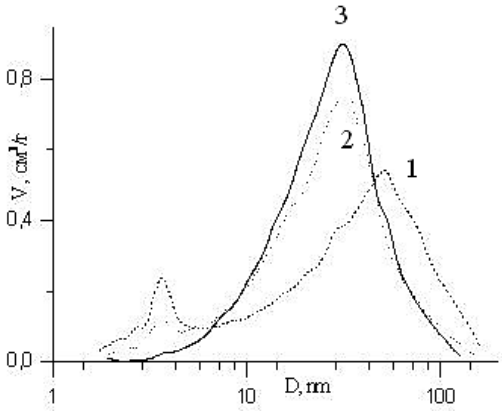


Рисунок 3.43 – Кривые распределения пор по объему для кристаллического фосфата титана(1) и обработанного Na_2CO_3 (2), $(NH_4)_2CO_3$ (3)

Сорбционные свойства синтезированных продуктов проверяли по отношению к иону Cu^{2+} из растворов 0.44 г/л по Cu(II) при Т:Ж=1:200. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Сорбционная способность синтезированных продуктов

Образец	Кристаллический		Полукристаллический		Аморфный	
	Сорбционная способность					
	E, мг/г	S, %	E, мг/г	S, %	E, мг/г	S, %
Исходный	35.8	40.6	40.2	45.5	66.2	75.1
NaCl	41.4	46.9	44.6	50.5	67.4	76.5
NaOH	43.8	49.7	45.4	51.5	75.2	85.3
$(NH_4)_2CO_3$	72.8	80.9	77.2	87.6	81.7	92.7
Na_2CO_3	87.2	98.9	88.2	99.9	88.2	99.9

Ионообменная способность материалов уменьшается с повышением степени кристалличности продуктов. Для кристаллического TiP внедрение щелочного катиона в структуру способствует расширению слоев и повышению сорбционной способности. У аморфных материалов сорбционные места неэквивалентны, что связано с поперечным сшиванием и переплетением близлежащих пакетов. Щелочная обработка аморфных материалов ведет к разрушению слабых водородных связей, которые удерживают слои, и способствует образованию новых туннельных каналов. Судя по полученным данным, обработка продуктов 0.1 М раствором Na_2CO_3 ведет практически к полному поглощению катиона меди. Обработка NaOH вызывает наибольшие структурные изменения исходных продуктов,

обусловленные гидролитическим разрушением материала. Было показано [184], что гидролитическое разрушение материала сопровождается заменой гидрофосфатных групп на гидроксильные, что ведет к уменьшению сорбционной способности материала за счет потери функциональных обменных групп. Наименьший эффект щелочной обработки на сорбционную способность продуктов отмечен для растворов NaCl.

3.3.4. Изучение химической устойчивости фосфатов титана

Практическое применение сорбционных материалов существенно зависит от их химической устойчивости.

Изучение химической устойчивости TiP проводили в статических условиях при температуре 22^{o}C. Для этого навески сорбента заливали растворами различного состава и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 10 сут. при соотношении твердой и жидкой фаз 1:50. Требуемую величину pH растворов корректировали добавлением HCl или NaOH. После контакта с раствором в фильтрате определяли содержание TiO_2 и P_2O_5 и рассчитывали α (%)-отношение содержания этих элементов в растворе и исходном продукте. В случае перехода в раствор фосфат-ионов, α будет означать степень гидролиза сорбента, для TiO_2 – α-степень разрушения сорбента.

На рисунках 3.44 и 3.45 приведены зависимости степени гидролиза и степени разрушения TiP от pH в водном растворе и 2 M NaCl.

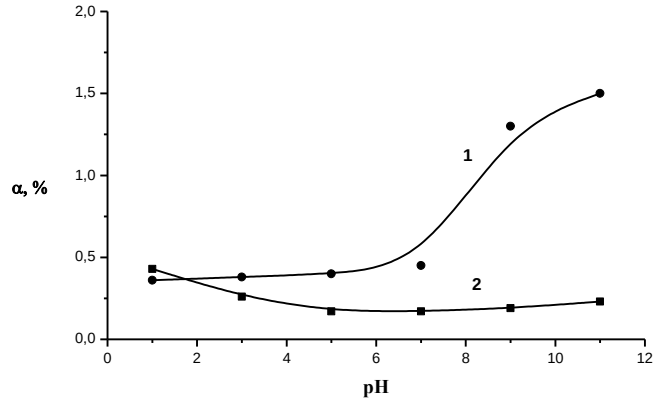


Рисунок 3.44 – Влияние величины pH на степень гидролиза и разрушения сорбента в водных растворах. 1 – P_2O_5, 2 – TiO_2

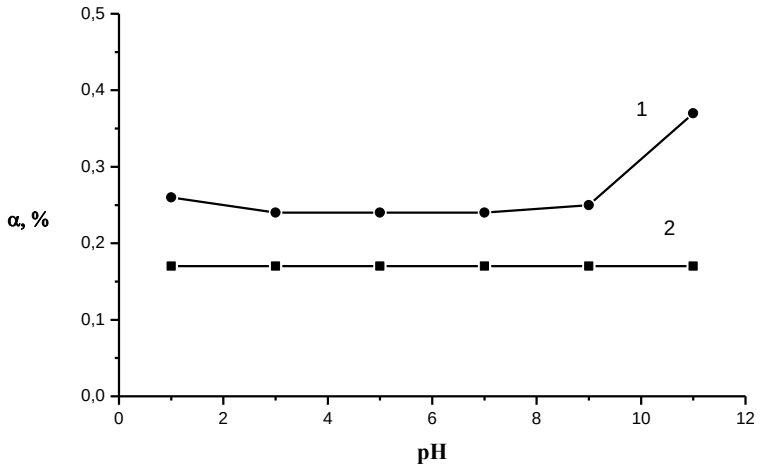


Рисунок 3.45 – Влияние величины pH на степень гидролиза и разрушения сорбента в растворе 2M NaCl. 1 – P_2O_5, 2 – TiO_2

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в водных растворах TiP подвержен гидролизу, при котором происходит замена гидрофосфатных групп на гидроксильные. При этом концентрация фосфат-ионов достигает своего максимального значения при pH=11, при этом степень гидролиза TiP составляет 1. 5%. Растворение TiP, контролируемое выходом титана(IV) в раствор, незначительно и уменьшается с повышением pH среды. Следует отметить, что присутствие в растворе хлорида натрия существенно подавляет как гидролиз, так и растворение TiP в кислой области pH. Вероятнее всего, катионы натрия экранируют поверхность твердой фазы, затрудняя доступ к ним молекул воды. С увеличением времени контакта TiP с водной средой скорость гидролиза уменьшается. Поэтому для сравнения гидролитической устойчивости сорбента в различных средах лучше использовать средний показатель скорости гидролиза [108], определяемый за первые сутки выдержки по уравнению

$$\upsilon = C_p V / m\,\tau$$

C_p – концентрация фосфат-ионов в растворе в пересчете на оксид, V – объем раствора, m – масса сорбента, τ – время контакта, 24 ч.

Средняя скорость гидролиза для ионита, находящегося в контакте с водными растворами в интервале pH 3-11 составляет $6 \cdot 10^{-2}$ мг/г·ч, в случае контакта с солевой средой этот показатель в выбранной области pH составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мг/г·ч. Суммируя вышесказанное, можно констатировать,

что область практического использования TiP лежит в интервале pH 3-11, работа в солевых средах продлевает срок службы материала.

Нами было показано [62-65, 185], что TiP обладает высокой селективностью к ионам поливалентных металлов. Поскольку сорбенты достаточно дорогие материалы, их использование в обороте (после предварительной регенерации) значительно удешевляет процесс сорбции. Регенерация проводится путем кислотной или солевой промывки отработанного сорбента. Поэтому практический интерес представляют исследования по химической устойчивости сорбента в режиме «сорбция-десорбция». Для этого через колонки, заполненные гранулированным фосфатом титана, пропускали растворы сульфата меди (100 мг/л) и 0.1М растворы различных минеральных кислот. В фильтратах контролировали содержание сорбируемого вещества, TiO_2, P_2O_5. По этим данным определяли ёмкость сорбента и степень его разрушения. Следует отметить, что при реализации пяти циклов сорбция-десорбция отмечено незначительное снижение сорбционной способности материала (таблица 3.21), хотя химическая деструкция материала наступает уже после трех циклов десорбции. Обработка TiP растворами разбавленных минеральных кислот ведет к образованию растворимых титанилсульфатных (хлоридных, нитратных) соединений, что сопровождается внутренней перестройкой структурной матрицы сорбента с повышением содержания в нём активных функциональных групп. Степень разрушения сорбента, судя по содержанию в кислом растворе титана(IV) для всех исследуемых кислот практически одинакова. Поэтому выбор кислоты должен определяться регенерационной способностью её по отношению к конкретному иону.

Таблица 3.21 – Изменение свойств и состава сорбента при работе в режиме «сорбция-десорбция»

№ п/п	ДОЕ, мг/г по Cu^{+2}	H_2SO_4		HNO_3		HCl	
		Содержание компонента в кислом растворе,% от исх.					
		TiO_2	P_2O_5	TiO_2	P_2O_5	TiO_2	P_2O_5
1	108.3	0.40	1.30	0.40	0.80	0.34	1.20
2	108.0	0.40	0.50	0.40	0.36	0.34	0.40
3	106.5	0.40	0.36	1.70	0.32	0.46	0.36
4	105.1	1.50	0.28	1.70	0.28	1.70	0.34
5	104.2	1.70	0.28	1.70	0.27	1.70	0.34

В процессе длительной эксплуатации сорбентов в режиме «сорбция-десорбция» снижается их активность, как за счет реструктурирования, так и механического разрушения гранул. Как правило, отработанные сорбенты сбрасываются в отвалы, создавая определённые экологические проблемы для окружающей среды.

Рассмотрен один из вариантов утилизации отработанных TiP, основанный на их термической обработке с получением наполнителей различного назначения.

Термообработка проб исходного и отработанных сорбентов, насыщенных катионами никеля, меди и кобальта, последовательно при температуре 250, 550 и 850^{o}C в течение 2 ч сопровождается постепенным снижением веса образцов (потери при прокаливании – ППП). Заметного различия в показателях ППП при одной и той же температуре для исследуемых образцов не наблюдается. При 250 ^{o}C значение ППП составляет в среднем 5%, при 550^{o}C – 12%, а при 850^{o}C – 15%. Что касается содержания в отработанных образцах водорастворимых соединений (ВРС), то оно снижается по сравнению с содержанием ВРС в исходном образце в 1.5-2 раза (рисунок 3.46). Повышение показателя ВРС с ростом температуры связано с потерей веса образцов за счёт удаления летучей фазы в основном – воды. Однако их количество в исходном и в прокалённых образцах изменяется незначительно, о чём свидетельствует корреляция показателей ППП и ВРС во всей исследуемой области.

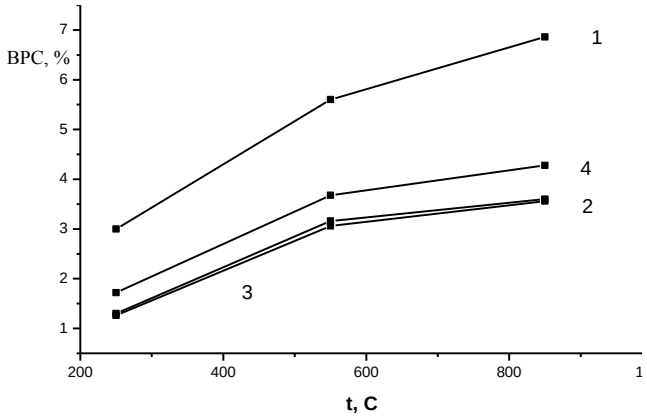


Рисунок 3.46 – Влияние температуры на содержание ВРС в продукте.
1 – исходный сорбент, 2 – сорбент, насыщенный никелем, 3 – сорбент, насыщенный медью, 4 – сорбент, насыщенный кобальтом

Более низкие показатели ВРС для отработанных образцов обусловлены тем, что в процессе прокаливания адсорбированные катионы и соединения, входящие в состав отработанного сорбента (фосфаты и гидроксиды титана

переменного состава) образуют нерастворимые соединения. Этот факт подтверждается и визуальными наблюдениями. В частности, если цвет исходного образца – белый и при прокаливании практически не изменяется, то прокалённые отработанные образцы приобретают различные цветовые оттенки (таблица 3.22), т.е. в присутствии катионов хромофорных металлов термообработка сопровождается образованием новых окрашенных соединений. По всей вероятности, в реакцию с адсорбированными катионами может вступать и титан(IV). Так, в присутствии никеля оттенок продукта изменяется от слабо бежевого (250^{o}C) до желтого (850^{o}C). Желтый цвет может свидетельствовать о присутствии в пробе как титаната так и пирофосфата никеля. Аналогично можно объяснить и оттенок кобальтсодержащего продукта. При 850^{o}C у него появляется светло-зелёный оттенок, который характерен для титаната кобальта.

Таблица 3.22 – Изменение цветового оттенка образцов при прокаливании

Характеристика образца	250^{o}C	550^{o}C	850^{o}C
Исходный сорбент	Белый	Белый	Белый
Сорбент с Ni	Кремовый	Кремовый	Светло-желтый
Сорбент с Cu	Салатовый	Салатовый	Светло-жёлтый
Сорбент с Co	Светло-серый	Светло-серый	Светло-зелёный

Поскольку имеются данные по использованию титанофосфатных продуктов в качестве наполнителей в производстве резинотехнических изделий, пластмасс, лакокрасочных и строительных материалов [186-188], можно предположить, что продукты, полученные при утилизации отработанных сорбентов, найдут применение в названных выше областях.

В результате проведенных физико-химических и технологических исследований были выбраны оптимальные параметры синтеза, промывки и модифицирования титанофосфатного сорбента и предложена следующая технологическая схема (рисунок 3.47).

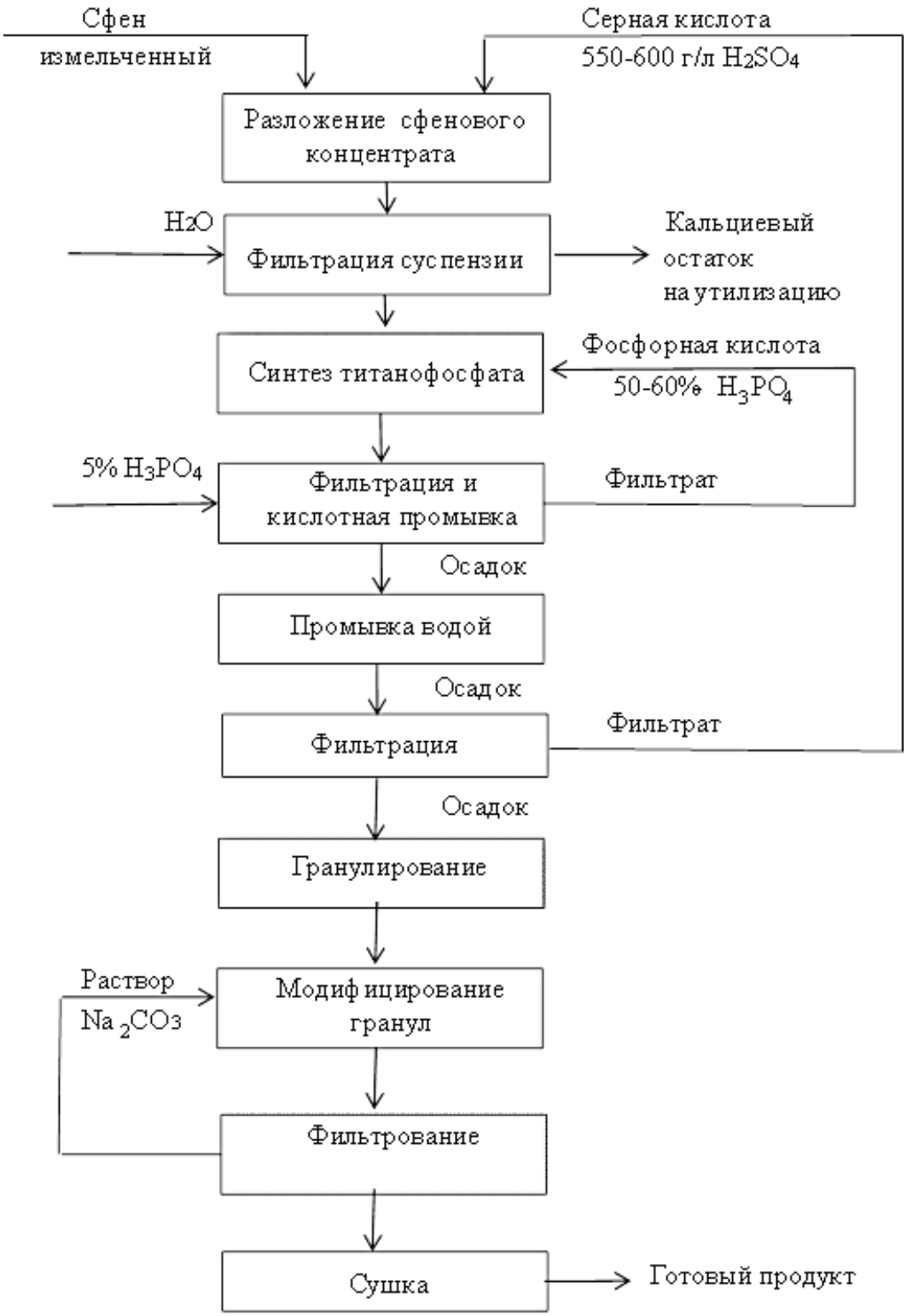


Рисунок 3.47 – Технологическая схема получения титанофосфатного сорбента

3.4. Использование аммоний сульфата оксотитана (СТА) для получения сорбента

Поскольку одним из продуктов переработки сернокислого сфенового раствора является СТА, представляло определенный интерес проверить использование титановой соли как полупродукта для синтеза TiP. Это направление в литературных источниках практически не освещено, хотя интересно с точки зрения возможности получения новых научных и практических результатов.

Объектом исследования служил СТА состава мас.%: TiO_2 – 19.5, NH_4 – 9.7, SO_4 – 52.3, выделенный по сернокислотной схеме из сфенового концентрата [59]. Продукт представляет собой белый кристаллический порошок хорошо растворимый в воде с получением титансодержащего раствора. Для осаждения использовали 87%-ную ортофосфорную кислоту, которую вводили в раствор СТА до достижения мольного соотношения в растворе TiO_2:P_2O_5 =1:1-1.5. В качестве объекта сравнения использовали TiP, полученный по той же методике из сернокислого титансодержащего раствора (СТР) от разложения сфенового концентрата состава (г/л): TiO_2 – 86.2, H_2SO_4 – 420.4.

Титансодержащий раствор, полученный из СТА имел состав (г/л): TiO_2 – 79.3, H_2SO_4 – 106.4, NH_4^+ – 48.9. Отличительной особенностью таких растворов от ранее используемых для синтеза TiP является присутствие NH_4^+-иона и низкий кислотный фактор (концентрационное отношение H_2SO_4 к TiO_2), который составляет 1.34. При изучении фазообразования в системе TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O было показано [159], что кислотность исходного раствора является определяющим фактором при синтезе TiP с хорошими сорбционными свойствами. Лучшие результаты по сорбционным свойствам получены для продуктов, выделенных из растворов с кислотным фактором 4-5. Поэтому для проведения исследований с растворами СТА в них добавляли концентрированную серную кислоту до кислотного фактора 2-4. При более высоком содержании кислоты в растворе происходит формирование безводной фазы в виде -$(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$.

Предварительно было изучено влияние расхода фосфорной кислоты на состав TiP [189]. При использовании СТР расход фосфорной кислоты соответствующий мольному отношению TiO_2:P_2O_5=1:1 обеспечивает

получение продукта, который представляет собой смесь фаз $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $Ti(OH)_{4-(2x+y)}(H_2PO_4)_y(HPO_4)_x$. Такой TiP обладает хорошими сорбционными свойствами. При использовании раствора СТА осадок представляет собой композицию, состоящую из $Ti(OH)_2(HPO_4) \cdot H_2O$ и гидроксида титана. Состав фаз определялся на основании данных химического анализа, ИК спектроскопии и РФА прокаленных продуктов. Одной из причин образования гидроксида титана может быть недостаток расхода фосфатного осадителя. Поэтому для дальнейших исследований расход фосфорной кислоты был увеличен до TiO_2: P_2O_5 =1:1.5 (моль).

Химический состав полученных осадков приведен в таблица 3.23. Следует отметить, что степень осаждения титана (IV) составляла практически 100%, остаточное содержание TiO_2 в фильтрате не превышало 0.1 г/л.

Таблица 3.23 – Химический состав синтезированных композиций

№	Состав исходного раствора, г/л	Кислотный фактор	Состав осадка, мас.%			TiO_2: P_2O_5 (моль)
			TiO_2	P_2O_5	NH_4^+	
1	TiO_2-79.3;H_2SO_4- 106.4	1.34	37.02	35.66	1.34	1:0.55
2	TiO_2-76.9;H_2SO_4- 153.8	2.0	36.80	36.35	1.59	1:0.56
3	TiO_2-73.9;H_2SO_4- 222.3	3.0	36.53	37.29	1.75	1:0.58
4	TiO_2-69.7;H_2SO_4- 279.1	4.0	36.15	37.81	2.05	1:0.60
5	TiO_2-86.2;H_2SO_4- 420.4	4.88	38.80	36.50	-	1:0.63

Согласно полученным результатам кислотность среды оказывает влияние на химический состав композиций. С повышением кислотного фактора мольное отношение TiO_2: P_2O_5 в конечном продукте возрастает от 1:0.55 до 1:0.63. По данным РФА анализа все полученные образцы являются рентгеноаморфными, и сохраняют аморфное состояние до 600^{o}C. При 850^{o}C происходит образование кристаллических фаз TiP_2O_7 и $Ti_2O(PO_4)_2$.

Увеличение количества фосфора в конечных продуктах может быть обусловлено, как увеличением доли α-фазы фосфата титана, так и осаждением фосфата аммония в виде $(NH_4)_2HPO_4$. Для выяснения этого вопроса были изучены ИК спектры синтезированных образцов.

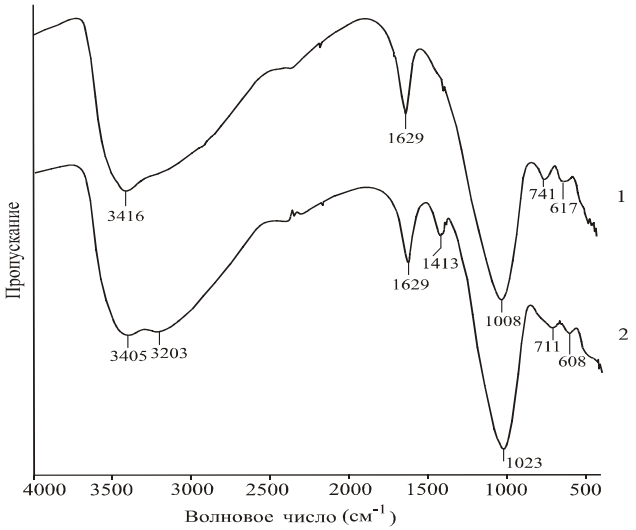


Рисунок 3.48 – ИК спектры продуктов, выделенных из СТР (1) и СТА (2) при кислотном факторе 4

Отличительной особенностью спектров синтезированных фосфатов титана (рисунок 3.48), полученных из растворов СТА, по сравнению со спектрами продуктов, выделенных из СТР, является смещение колебаний Ti-OH групп в низкочастотную область, что свидетельствует об упрочении связи, что возможно связано с искажением структуры титанофосфатной матрицы.

Смещение основной полосы колебаний гидрофосфатных групп в область 1023 $см^{-1}$ обусловлено как удлинением P-O-Ti связи, так и перекрыванием P-O колебаний фосфата титана и фосфата аммония, валентные колебания P-O групп которого проявляются при 1024 $см^{-1}$. Наличие полосы поглощения иона аммония, проявляющееся при 1413 $см^{-1}$ и появление частоты валентных колебаний молекул воды в области 3200 $см^{-1}$, характерных для гидрофосфата аммония, свидетельствует о присутствии этой фазы в конечных продуктах, выделенных из СТА. Согласно результатам химического анализа массовая доля гидрофосфата аммония в конечном продукте не превышает 1%.

Результаты анализа поверхностных свойств синтезированных продуктов приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Поверхностные свойства синтезированных продуктов

№	$S_{уд,}$ $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$D_{средн}$, nm
1	231.2	0.523	-	8.2
2	212.7	0.528	-	10.5
3	164.8	0.565	-	11.3
4	159.7	0.611	-	14.8
5	94.4	0.503	0.0015	20.5

Наибольшие значения удельной поверхности отмечены для образцов, полученных из растворов с низким кислотным фактором, при этом средний диаметр пор не превышает 10 нм. С увеличением кислотности исходного раствора увеличивается общий объем пор и средний диаметр пор за счет формирования пористой системы, в которой основными порами являются мезопоры.

Состав и поверхностные свойства синтезированных образцов оказывают влияние на их сорбционные свойства. Для изучения сорбционной способности осадки переводили в солевую форму путем их обработки раствором Na_2CO_3 с концентрацией 10 г/л. Сорбцию проводили из водных растворов солей металлов при отношении Т:Ж =1:200. Результаты сорбции сведены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Сорбционная способность исследуемых материалов

№ синтеза	1	2	3	4	5
Cs^+, исходная концентрация 0.98 г/л					
Конечная концентрация, г/л	0.34	0.3	0.29	0.27	0.09
Степень сорбции, %	65.3	69.4	71.4	72.4	90.8
Емкость, мг/г	128.0	136	138.0	142.0	178.0
Sr^{2+}, исходная концентрация 0.64 г/л					
Конечная концентрация, г/л	0.05	0.004	0.003	0.002	0.002
Степень сорбции, %	92.2	99.4	99.5	99.6	99.6
Емкость, мг/г	118	127.2	127.4	127.6	127.6
Cu^{2+}, исходная концентрация 0.64 г/л					
Конечная концентрация, г/л	0.042	0.034	0.011	0.007	0.005
Степень сорбции, %	93.4	94.7	98.3	98.9	99.2
Емкость, мг/г	119.6	121.2	125.8	126.6	127.0
Pb^{2+}, исходная концентрация 0.73 г/л					
Конечная концентрация, г/л	0.0005	0.0005	0.0002	0.0001	0.0001
Степень сорбции, %	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0
Емкость, мг/г	145.9	145.9	158.0	158.0	158.0
Cd^{2+}, исходная концентрация 0.64 г/л					
Конечная концентрация, г/л	0.001	0.0005	0.0003	0.0001	0.0001
Степень сорбции, %	99.8	99.9	99.9	100.0	100.0
Емкость, мг/г	127.8	127.9	127.9	128.0	128.0

Показано, что все синтезированные материалы обладают хорошей сорбционной способностью по отношению к исследуемым катионам. Судя по

степени сорбции, иониты обеспечивают практически полную очистку от катионов двухвалентных металлов из растворов с концентрацией до 0.6-0.7 г/л. Лучшие сорбционные характеристики получены для образцов, выделенных из растворов СТА с кислотным фактором 4. Повышение кислотности прекурсора ведет с одной стороны к увеличению доли осаждаемого гидрофосфата титана, обладающего более высокой ионообменной способностью по сравнению с его гидроксо фазой. С другой стороны кислотность среды оказывает влияние на текстурные свойства конечного продукта, что облегчает кинетику обмена. На основе анализа результатов химико-технологических исследований, приведенных в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. К настоящему времени синтезировано и изучено большое количество фосфатов титана различного химического состава. Сложность состояния титана(IV) в растворах и склонность его к полимеризации обуславливает разнообразие его структуры и свойств. Процессы синтеза кристаллических материалов достаточно сложны и часто требуют использования дорогих реагентов или специального оборудования, характеризуются низкой скоростью проведения практически всех операций, при которых образуется большой объем жидких стоков. Более перспективным является синтез аморфных материалов, который протекает в мягких условиях, а следовательно, более экологически привлекателен.

2. Изучено влияние концентрации фосфорной кислоты на состав и свойства формирующихся фаз. Лучшей сорбционной активностью обладают продукты, полученные с использованием 85% и 65% фосфорной кислоты. Поровая система таких продуктов представлена широкими и узкими мезопорами, что способствует поглощению катионов различных размеров без существенных стерических затруднений. При использовании разбавленной кислоты, осадки представлены в основном гидроксоформой гидрофосфата титана. Методом ^{31}P ЯМР установлено, что с увеличением расхода фосфорной кислоты идет прогрессивное замещение оксидных (гидроксидных) групп Ti-O-Ti (Ti-OH) на HPO_4^{2-}-группы, что отражается на сорбционной способности конечных продуктов.

3. Разработаны физико-химические основы синтеза аморфных гидроксофосфатов титана. Изучено фазообразование в системе TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O в широкой области изменения концентрации титана(IV) и серной

кислоты. В изученной концентрационной области формируется осадок, состоящий из нескольких фаз, в частности, из гидроксофосфата титана – $Ti(OH)_{4-(2x+y)}(H_2PO_4)_y(HPO_4)_x$, гидрофосфата титана $Ti(HPO_4)_2$ и гидроксида титана. Соотношение вышеназванных фаз в осадке зависит от концентрационных параметров синтеза. Установлены закономерности влияния условий синтеза на их состав и свойства. Показано, что изменение концентрации серной кислоты в исходных растворах дает больший отклик на состав конечных осадков, чем изменение концентрации титана(IV). Определена структура титанофосфатного прекурсора, выделенного из сернокислого раствора титана(IV).

4. Предложен механизм формирования титанофосфатных фаз при добавке в сульфатный раствор титана(IV) фосфорной кислоты. Установлено, что мономерные (негидролизованные) комплексы титана(IV) в процессе взаимодействия с фосфатными группами образуют твердую фазу, отвечающую формуле $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Полимерные формы титана(IV), представляющие собой оксо(гидроксо)комплексы, осаждаются в виде соединений переменного состава $Ti(OH)_{4-(2x+y)}(H_2PO_4)_y(HPO_4)_x$. Коагуляция отрицательно заряженных коллоидных форм титана(IV) с образованием гидроксида титана инициируется повышением в процессе синтеза концентрации протона. Концентрация в системе свободной серной кислоты определяет соотношение твердых фаз в композиции и соответственно оказывает существенное влияние на ионообменную способность сорбента. Доказана слоевая структура синтезированных соединений.

5. Изучено поведение железа(III) в сернокислых титансодержащих растворах в широкой области изменения в них концентрации титана(IV) и железа(III). Установлено, что при введении фосфорной кислоты в сернокислые титано-железистые растворы происходит формирование осадков, состоящих в основном из гидратированного фосфата титана с примесью фосфата железа не превышающей 0.66% по Fe_2O_3.

6. Для обоснования основных технологических параметров синтеза изучены условия промывки полученных осадков. Показано, что в процессе водной обработки титанофосфатный прекурсор претерпевает структурные изменения, обусловленные его гидролитическим разрушением, сопровождаемым депротонацией фосфатных радикалов и их частичным замещением на ион гидроксила. Разупорядочивание структуры ведет к

появлению широкого спектра пор с доминированием крупных мезопор, что повышает сорбционную способность материала.

7. Под воздействием щелочных реагентов происходит химическое деструктурирование поверхности частиц прекурсора и изменение его сорбционных свойств. Интенсивность воздействия реагентов на структуру прекурсора отвечает ряду $NaOH>Na_2CO_3>(NH_4)_2CO_3>NaCl$.

8. Изучение химической устойчивости фосфата титана показало, что область практического использования сорбента лежит в интервале pH 3-11. Средняя скорость гидролиза для фосфата титана, находящегося в контакте с водными растворами в интервале pH 3-11 составляет $6\cdot10^{-2}$ мг·г·ч$^{-1}$, в случае контакта с солевой средой этот показатель в выбранной области pH составляет $1\cdot10^{-3}$ мг·г·ч$^{-1}$.

9. Показано, что фосфат титана может быть многократно использован в режиме сорбция-десорбция. Регенерация сорбента разбавленными минеральными кислотами сопровождается внутренней перестройкой структурной матрицы сорбента с повышением содержания в нём активных функциональных групп.

10. Рассмотрена возможность утилизации отработанных сорбентов. При прокаливании отработанного сорбента, содержащиеся в нём цветные металлы взаимодействуют с компонентами сорбента с образованием нерастворимых окрашенных соединений. Продукты прокаливания могут использоваться в качестве наполнителей в составе различных материалов.

11. Показана возможность синтеза фосфата титана из СТА без существенных изменений его сорбционных свойств по сравнению с продуктами, осажденными из сернокислого титансодержащего раствора. Оптимальной добавкой осадителя в аммонийный титансодержащий раствор следует считать – 1.5 моля P_2O_5 по отношению к TiO_2.

Глава 4. НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТА ТИТАНА ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Для практического применения ионообменных материалов необходимым требованием является гранулированная форма продукта. Порошкообразные материалы достаточно сложно применять в системах ионообменной очистки, поскольку требуют дополнительного бакового и фильтровального оборудования, что практически неприемлемо для очистки от радионуклидов.

В отличие от кристаллических TiP, аморфные материалы достаточно легко подвергаются грануляции. В зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту и технико-экономических соображений, применяются различные способы гранулирования.

Окатывание объединяет группу процессов, для которых характерным признаком является перемещение частиц и отдельных агрегатов гранулируемой массы относительно друг друга и стенок аппарата. Методы окатывания требуют применения жидкого связующего. К недостаткам этого метода относятся большая чувствительность к изменению влажности материала и малые пределы регулирования размера гранул. Получаемые гранулы отличаются большой плотностью, что оказывает влияние на технические и кинетические характеристики конечного продукта.

Экструзия заключается в силовом воздействии рабочих поверхностей на перерабатываемую массу, которая, перемещаясь относительно их, приобретает требуемые формы и размеры. Достоинство этого метода – высокая степень однородности и прочность гранул. Применение небольшого давления формования (не более 3-5 кг/см^2) позволяет получать пористый материал [190-191].

Использование полимерных связующих агентов для грануляции, таких как полистирол, полиметилметакрилат, полихлорвинил, фторсодержащие полимеры, каучук, фторопласт ведет к изменению пористости материалов, а последующая термообработка образцов сопровождается потерей их ионообменных свойств [192].

Введение неорганического жидкого связующего с одной стороны улучшает способность материала к грануляции и с другой стороны существенно не изменяет пористость образцов, поскольку не требует жесткой термической обработки конечного продукта. В качестве неорганического связующего, нами выбраны соединения кремния. На сегодняшний день трехкомпонентные иониты еще недостаточно изучены и мало распространены. Изучая свойства кремнефосфорсурьмяных катионитов [193], авторы отмечают, что введение кремния повышает механическую прочность гранул катионита и улучшает кинетику обмена, что важно при использовании сорбента в динамическом режиме.

С целью обоснования условий синтеза композиционного фосфата титана необходимо было изучить влияние природы кремнийсодержащих агентов и их расхода на состав и свойства конечного продукта.

4.1. Влияние расхода кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана

На первом этапе исследований изучено влияние расхода кремнийсодержащего агента на структуру и свойства композиционного материала. В качестве силикатного компонента использовался раствор кремния, полученный при разложении нефелинового концентрата 15%-ной H_2SO_4. Для этого в раствор серной кислоты добавляли расчетное количество концентрата до соотношения Т:Ж=1:5, контактирование полученной суспензии – 10 мин. Далее проводили фильтрацию с получением устойчивого золя, в котором концентрация SiO_2 составляла 60 г/л. Снижение концентрации кислоты приводит к получению разбавленных растворов, что увеличивает материальные потоки. С увеличением концентрации кислоты возникает опасность преждевременной желатинизации кремнийсодержащего раствора. Синтез сорбента проводили следующим образом: в нагретый до 70^oC раствор сульфата титана(IV) вводили силикатный раствор исходя из мольного соотношения TiO_2:SiO_2 = 1:0.1-1. Смесь выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч, затем добавляли 60% фосфорную кислоту до мольного соотношения TiO_2:P_2O_5 = 1:1. Дальнейшие условия синтеза и обработки прекурсора аналогичны получению TiP.

Условия синтеза и состав твердой фазы приведены в таблице 4.1. Отмечено, что содержание кремния в осадке соответствует введенному его количеству на синтез. С увеличением количества SiO_2 в осадке уменьшается содержание TiO_2 в конечном продукте и соответственно снижается количество связанных с ним функциональных фосфатных групп (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Химический состав и поверхностные свойства синтезированных продуктов

Образец	P/Ti (моль)	SiO_2 (моль)	H_2O (моль)	$S_{уд}$, $m^2.g^{-1}$	Общий объем пор, $cm^3.g^{-1}$	Средний диаметр пор, nm
TiP	1.40	–	2.30	94.4	0.63	20.8
TiPSi-0.1	1.36	0.10	2.35	96.1	0.64	19.6
TiPSi-0.3	1.32	0.33	2.40	113.0	0.64	16.2
TiPSi-0.5	1.27	0.50	2.46	130.0	0.66	13.4
TiPSi-0.8	1.23	0.78	2.52	148.8	0.66	12.6
TiPSi-1.0	1.18	0.100	2.59	117.7	0.67	14.1

В процессе синтеза кремний может внедряться в структуру титанофосфатной матрицы или соосаждаться в виде самостоятельной фазы. Для выяснения этого вопроса были проведены физико-химические исследования композиционного продукта (TiPSi).

На ИК спектрах композиции (рисунок 4.1) обнаружены колебания при 800 $см^{-1}$, относящиеся к вибрациям силанольных групп [183]. Валентные колебания Si-O-Si связи, проявляющиеся в области 960-1100 $см^{-1}$ не просматриваются, поскольку перекрываются валентными колебаниями Ti-O-P связи. Отсутствие связи при 875 $см^{-1}$, характерной для титаносиликатов позволяет предположить, что кремний в конечном продукте находится в виде индивидуальной фазы.

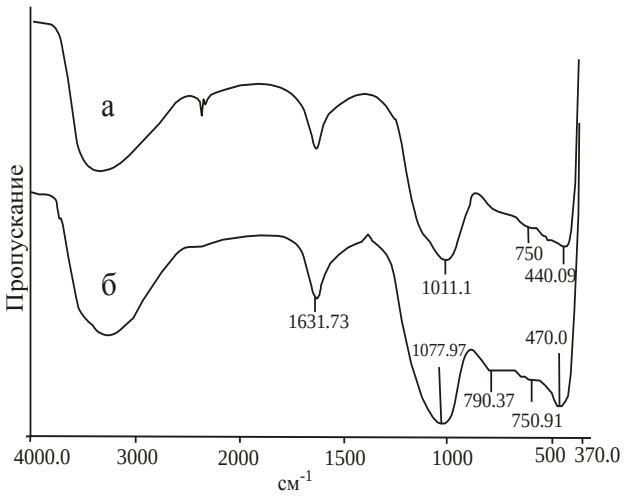


Рисунок 4.1 –
ИК спектры фосфата титана (а),
композиционного
фосфата титана (б)

При проведении исследований ^{29}Si ЯМР методом прямого и кроссполяризационного возбуждения было обнаружено, что кремний существует в продукте, как в виде гидроксокомплексов, так и в виде частиц аморфного кремнезема. Образование мостиковых оксокремниевых связей осуществляется за счет сшивания гидроксокомплексов кремния OH^- группами с образованием частиц с развернутой (рыхлой) структурой, что подтверждается высокими показателями удельной поверхности (100-150 $м^2/г$). Согласно данным EDS анализа частицы кремния достаточно равномерно распределены в превышающей по массе титанилфосфатной матрице (рисунок 4.2).

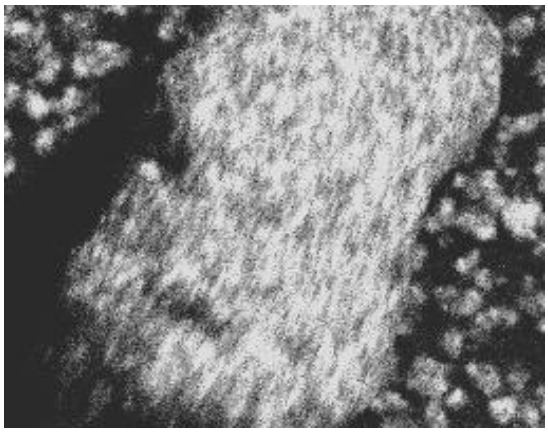


Рисунок 4.2 – EDS анализ частицы
композиционного фосфата титана

РФА анализ прокаленных осадков не показал значительных изменений на дифрактограммах композиции по сравнению с образцами TiP. Отсутствие

отклонений или изменений интенсивности рефлексов на спектрах РФА свидетельствует об отсутствии титаносиликатных соединений в композиции.

Согласно данным термического анализа у TiPSi-0.10 (рисунок 4.3) общие потери веса при 900ºС составляют 19.4%. До 100°С образец теряет 8.4% физически адсорбированной воды, для фосфата титана потери массы в этой области составляют 7.5%. Процессы конденсации гидроксильных и фосфатных групп имеют место в том же температурном диапазоне, что и для TiP, с потерями веса 7.9%. Следует отметить, что для композиционного материала отмечается только один экзотермический эффект при 725ºС, характеризующий образование ортофосфатной фазы состава $Ti_2O(PO_4)_2$. Пирофосфатная фаза TiP_2O_7, характерная для TiP, не образуется.

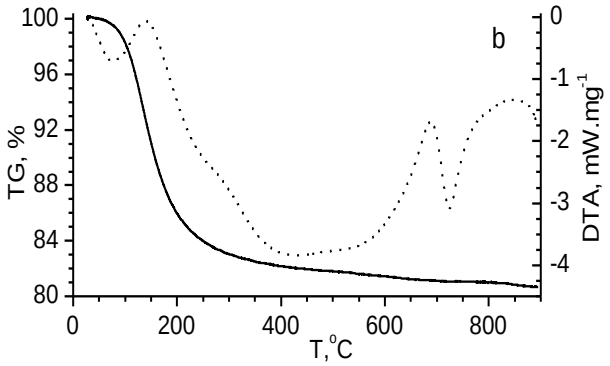


Рисунок 4.3 –
ТГ и ДТА кривые для TiPSi-0.10

Поверхностные свойства продуктов определяли БЭТ методом. Как видно из представленных результатов (таблица 4.1) удельная поверхность образцов увеличивается от 94 $м^2/г$ (для TiP) до 149 $м^2/г$ (TiPSi-0.08) с увеличением содержания в них кремния. Петля гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции представляет собой комбинацию H1 и H3 типа в области относительных давлений 0.4-0.6, что характерно для плоских частиц [163]. Отсутствие петли гистерезиса в области низких относительных давлений свидетельствует о присутствии широких микро- и узких мезопор (рисунок 4.4а), при этом мезопоры являются доминирующими. Это подтверждается и кривыми распределения пор (рисунок 4.4б). Смещение максимума с увеличением содержания кремния в образцах в область более высоких значений объясняется увеличением количества широких мезопор и заполнением микро и узких мезопор. Совокупность полученных результатов позволила представить синтезированные образцы как композиционные сорбенты на основе мезопористого фосфата титана.

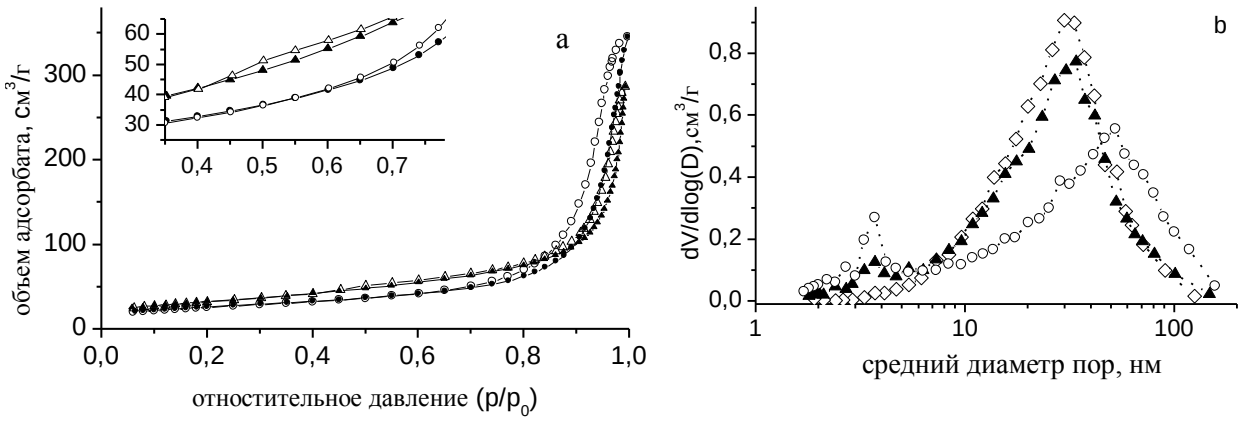


Рисунок 4.4 – Изотермы адсорбции-десорбции (a) TiP (●) и TiPSi-1.0, (b) кривые распределения пор TiP (□), TiPSi-0.3 (▲) и TiPSi-1.0 (○)

СЭМ изображения частиц TiP и TiPSi-1.0 (рисунок 4.5) свидетельствуют, что они представляют собой агломераты, сформированные из частиц различного размера. Следует отметить, что для кремнийсодержащего фосфата титана размер агломератов значительно больше.

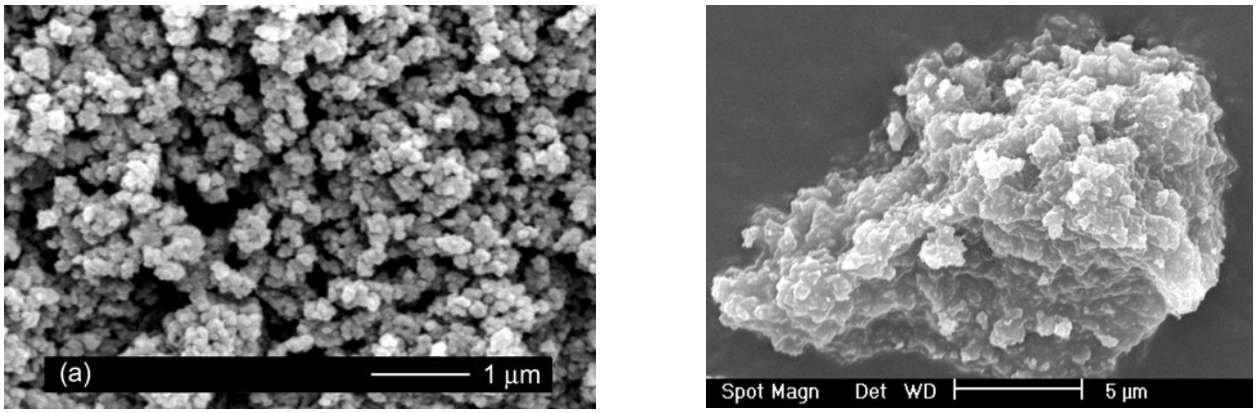


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение TiP (a) и TiPSi-1.0 (b)

Изменение пористости композиционных образцов в зависимости от содержания кремния должно оказывать влияние на сорбцию катионов различных размеров и поэтому представляло интерес сравнить сорбционные свойства этих материалов по отношению к ионам различных размеров. Как было показано, с увеличением содержания кремния в образцах уменьшается отношение фосфора к титану, и, следовательно, уменьшается число функциональных обменных групп, что должно вести к уменьшению их

сорбционной способности. Для сравнения были выбраны катионы цезия и стронция. При изучении сорбции было обнаружено, что поглощение цезия практически не зависит от содержания кремния в образце, в то время как поглощение стронция резко уменьшается (рисунок 4.6). Причиной тому является структура ионита и, в частности, размер пор на поверхности его частиц. Аморфный кремнезем, распределяясь в титанофосфатной матрице, способствует уплотнению её структуры, и вероятнее всего, задействованные обменные центры для иона стронция находятся на поверхности или вблизи поверхности материала.

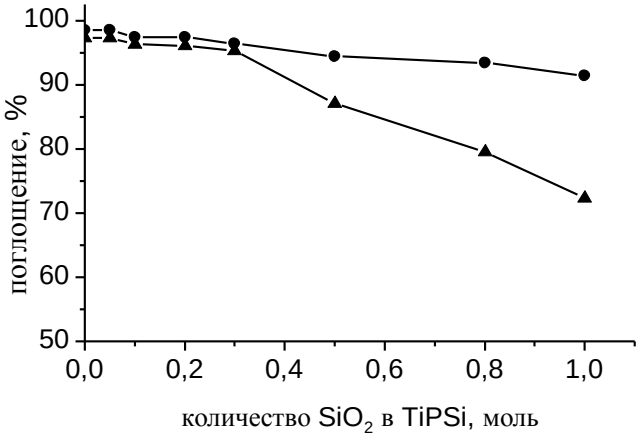


Рисунок 4.6 – Сорбция Cs^{+} (●) и Sr^{2+} (▲) композиционным фосфатом титана из водных растворов хлоридов металла. Концентрация металла в растворе 0.4 г/л, Т:Ж=1:200

Изучение состава и строения полученных композиций, а также свойств конечных продуктов позволило уточнить характер связей между компонентами твёрдых фаз и оптимизировать расход кремнийсодержащего компонента.

Анализ полученных результатов показал, что количество кремния вводимого на стадии синтеза не должно превышать мольного отношения TiO_2:SiO_2=1:0.25-0.3.

На следующем этапе была исследована возможность применения жидкого стекла как источника кремния.

4.2. Влияние природы кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана

Для выбора оптимальных условий синтеза композиционного сорбента предварительно были проведены исследования по влиянию концентрации серной кислоты на структуру и свойства осаждаемой кремнийсодержащей фазы. С этой целью в 100 мл нагретого до 70°С раствора H_2SO_4

концентрации 300-500 г/л вводили 100 мл силикатного раствора и через час перемешивания фильтрованием отделяли образующийся осадок, который отмывали дистиллированной водой от кислого маточника. В качестве силикатного реагента использовался раствор кремния (SiO_2 – 60 г/л), полученный при разложении нефелинового концентрата 15%-ной H_2SO_4 («нефелиновый раствор»), или раствор силиката натрия в виде жидкого стекла (содержание SiO_2 26.33%). Взаимодействие кремнийсодержащих растворов с раствором серной кислоты сопровождается осаждением твердой фазы. Согласно результатам химического анализа независимо от исходной концентрации серной кислоты остаточное содержание SiO_2 в фильтратах не превышает 0.016 г/л. По данным ИК спектроскопии полученные осадки являются аморфным кремнеземом (рисунок 4.7). Полосы в области 1084 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям O-Si-O групп кремнекислородного тетраэдра, колебания в области 797 и 467 $см^{-1}$ идентифицируются как колебания Si-O-Si групп [183]. Аморфная структура осадков сохраняется даже при температуре 850^oC.

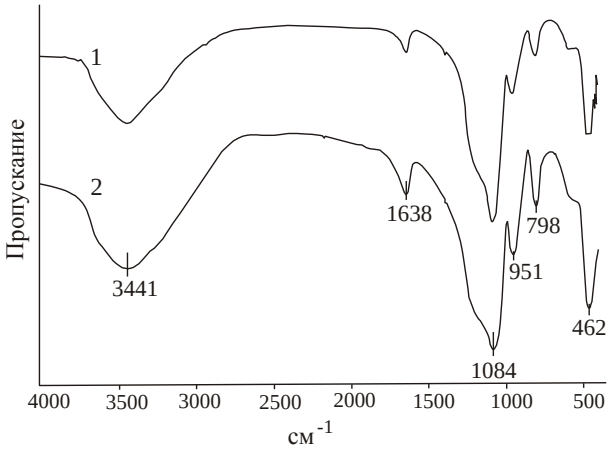


Рисунок 4.7 – ИК-спектры аморфного кремнезема, осажденного из «нефелинового» раствора (1), из раствора жидкого стекла (2)

ТГ анализ осадков показал (рисунок 4.8), что чем больше концентрация серной кислоты в исходных растворах, тем меньшие потери массы наблюдаются при термолизе образцов. На основании данных ТГ анализа был рассчитан состав осадков (таблица 4.2). Очевидно, что кремнийсодержащие осадки, выделенные с использованием «нефелинового» раствора более гидратированы, чем осадки в опытах с жидким стеклом. Морфология полученных частиц представлена на рисунке 4.9.

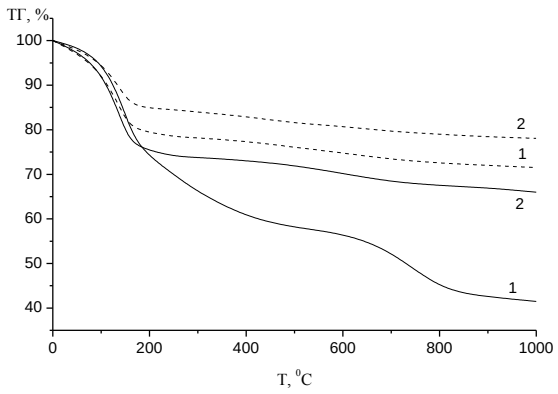
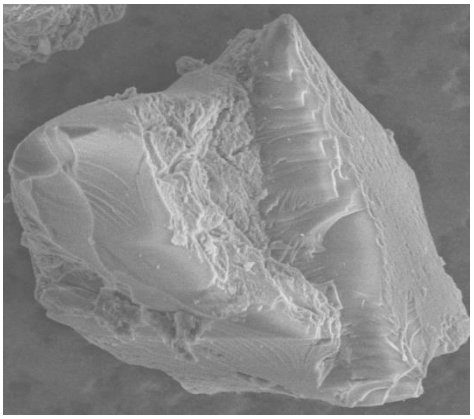


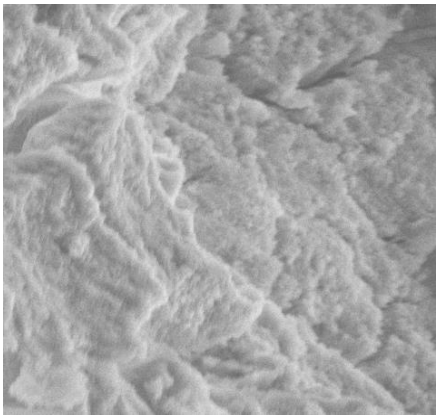
Рисунок 4.8– ТГ аморфного кремнезема, осажденного из нефелинового» раствора (1), из раствора жидкого стекла (2). Концентрация серной кислотой 300 (—) и 500 (----) г/л

Таблица 4.2 – Состав осадков, полученных при взаимодействии силикатных растворов с раствором серной кислоты

Силикатный раствор	Концентрация H_2SO_4, г/л	Состав осадков, моль	$S_{уд}$, $м^2/г$
Жидкое стекло	300	$SiO_2 \cdot 1.5H_2O$	567.7
	400	$SiO_2 \cdot 1.3H_2O$	610.2
	500	$SiO_2 \cdot 1,2H_2O$	665.8
«нефелиновый» раствор	300	$SiO_2 \cdot 3H_2O$	375.2
	400	$SiO_2 \cdot 2H_2O$	429.0
	500	$SiO_2 \cdot 1.5H_2O$	465.8



а _____ 20 μm



_____ 5 μm

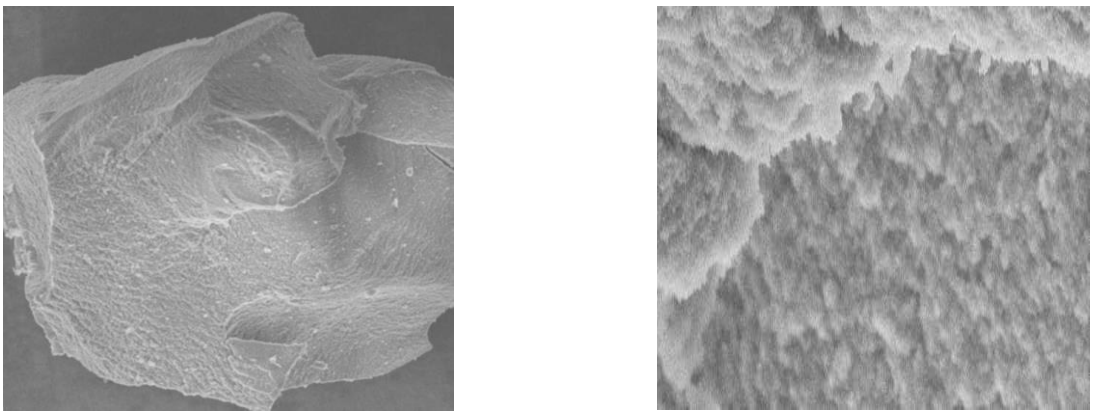


Рисунок 4.9 – СЭМ изображение частиц аморфного кремнезема полученного из «нефелинового» раствора (а), из раствора жидкого стекла (б)

При проведении исследований ЯМР на ^{29}Si (рисунок 4.10) было обнаружено, что у образца, полученного с применением жидкого стекла наблюдается резонансная частота при -111.5 ppm, относящаяся к Q^4 типу и характеризующая мономер кремния, в котором все четыре кремнекислородые связи являются мостиковыми. Это означает, что кремний в образце присутствует в виде SiO_2. Пик меньшей интенсивности при -102 ppm относится к Q^3 типу, в котором отношение мостиковых и немостиковых связей составляет 3:1 и свидетельствует о присутствии в образце терминальных силанольных групп. У образца, выделенного из нефелинового раствора, кремний присутствует в основном в виде Q^3- структонов, при этом наблюдается пик при -92 ppm, который характеризуется как Q^2 тип, в котором отношение мостиковых и немостиковых связей составляет 1:1, что указывает на наличие в образце HO-Si-OH групп [194].

Этот факт позволяет сделать вывод о том, что осадки, полученные с использованием нефелинового раствора, обладают более развитой системой гидроксидных связей, чем композиции, выделенные при добавке раствора жидкого стекла.

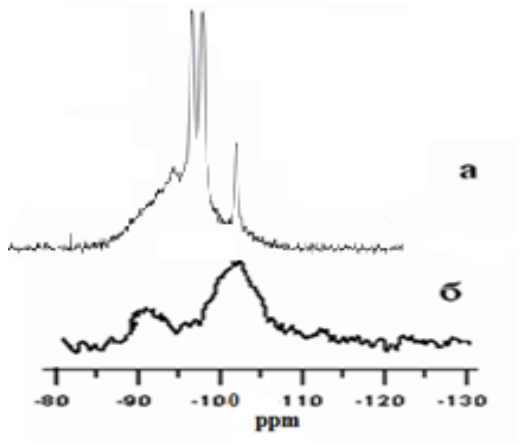


Рисунок 4.10 – ^{29}Si ЯМР-спектры композиций, полученных с использованием жидкого стекла (а), раствора от вскрытия нефелина (б)

Изучение поверхностных свойств кремниевых осадков показало, что они относятся к мезопористым системам (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Поверхностные характеристики кремниевых осадков, полученных с использованием серной кислоты концентрации 500 г/л

Силикатный раствор	$S_{уд}$, $м^2/г$	Общий объем пор, $см^3/г$	Объем микропор, $см^3/г$	Площадь микропор, $м^2/г$	Средний диаметр пор, Å
Жидкое стекло	659.6	0.565	0.003	10.5	43.3
Нефелиновый раствор	429.0	0.188	0.062	126.2	26.1

Для осадков, полученных с использованием «нефелинового» раствора обнаружено, что их поровая система на 30% представлена микропорами. На кривой распределения пор (рисунок 4.11) отсутствуют поры диаметром более 40 Å, т.е. мезопористая фракция представлена узкими мезопорами. Это подтверждается и данными t-plot- графика (рисунок 4.12), на котором видно, что отклонение от касательной начинается при t=5 Å, что соответствует p/p_0=0.31. Это значение ниже, чем относительное давление, при котором начинается петля гистерезиса, что свидетельствует о доминирующем присутствии узких мезопор [195].

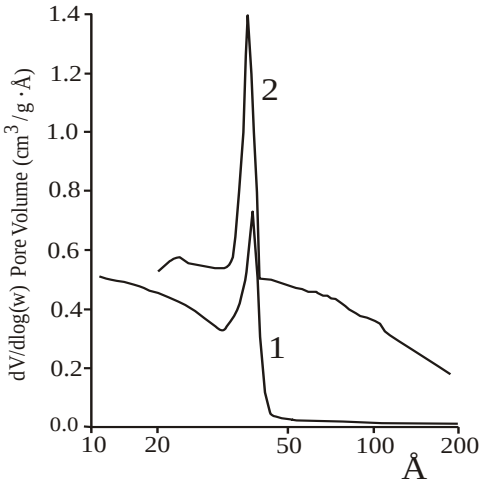
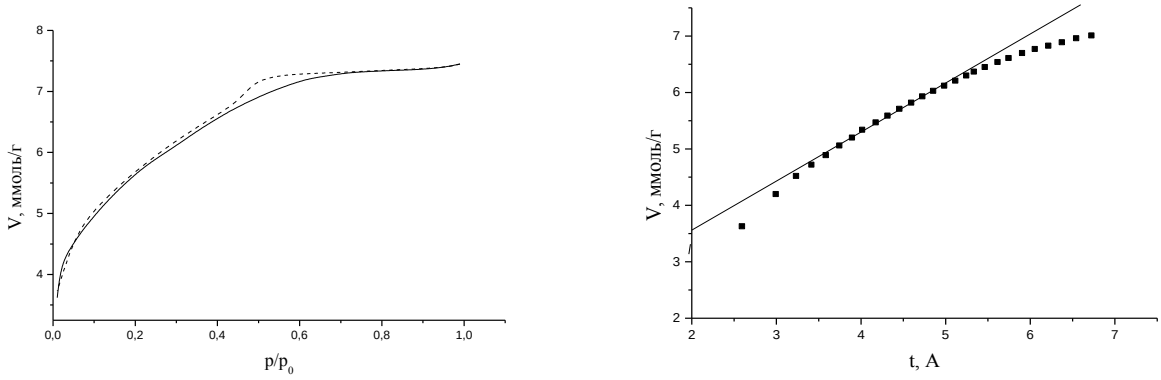


Рисунок 4.11 – Кривая распределения пор образцов аморфного кремнезема полученного из нефелинового раствора (1); из раствора жидкого стекла (2)

Для осадков, где использовался раствор жидкого стекла, поровая система в основном представлена узкими и широкими мезопорами, доля микропор-составляет 1.6% от общей площади и 0.53% от общего объема пор. Распределение пор имеет широкий диапазон от 10 до 500 Å, т.е. наряду с мезопорами присутствуют и макропоры, доля которых составляет 5% от общего объема пор.



а б

Рисунок 4.12 – Изотерма адсорбции-десорбции азота - а и зависимость объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата(t-plot) - б образцов аморфного кремнезема, полученного из «нефелинового» раствора

Для изучения влияния пористости кремниевой составляющей TiSiP на сорбционные свойства проведен синтез композиции. Полученный осадок обрабатывали в течение 24 ч раствором Na_2CO_3 с концентрацией 10 г/л.

Изучение сорбционных свойств проводили в статических условиях при значении pH водных растворов ионов металлов 6-6.5. Образцом сравнения являлся TiP. Состав синтезированных продуктов приведен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Состав исследуемых сорбентов

Характеристика сорбента	Состав осадка, %				$S_{уд}$, $м^2/г$
	TiO_2	SiO_2	P_2O_5	TiO_2: P_2O_5, (моль)	
Фосфат титана	31.76	-	39.46	1:0.7	94.4
Композиция, полученная с нефелиновым раствором	32.37	0.90	36.77	1:0.64	114.7
Композиция, полученная с жидким стеклом	32.70	4.92	37.73	1:0.65	135.9

Следует отметить, что в процессе дозирования силикатного раствора в кислый раствор сульфата титана(IV), не наблюдается осаждение твёрдой фазы, как это отмечалось в экспериментах с раствором серной кислоты. По-видимому, скорость формирования кремниевого осадка в присутствии титана(IV) несколько ниже, чем в растворах H_2SO_4 за счет промежуточной стадии, заключающейся в образовании вначале метастабильных титано-силикатных комплексов полимерного строения [196-197], устойчивость которых нарушается при последующей добавке фосфорной кислоты, сопровождаемой образование малорастворимой титанофосфатной фазы.

Отмечено, что сорбционная способность синтезированных композиций уменьшается (по сравнению с TiP) при поглощении катионов стронция который в растворе более гидратирован по сравнению с цезием, при этом незначительно увеличивается способность по отношению к катионам никеля и кобальта (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Сорбционная способность исследуемых сорбентов в статических условиях при Т:Ж=1:200

Сорбент	Емкость сорбента, мг/г				
	Cs^+	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
Фосфат титана	248	160	98	81	72
Композиция, полученная с нефелиновым раствором	245	123	93	86	76
Композиция, полученная с жидким стеклом	247	135	95	87	78

Вероятно, это связано с наличием активных центров на поверхности гидратированного кремнезёма, входящего в состав композиции. В водных растворах частицы аморфного кремнезема имеют активные центры с переменным зарядом, появляющиеся в результате протонирования или депротонирования гидроксильных групп с поверхности. Степень протонации поверхностных центров зависит от pH среды и является его поверхностной характеристикой. В нейтральной области pH силанольные группы заряжены отрицательно [198], и реакцию депротонирования на поверхностных центрах можно представить следующим образом $\equiv SiOH \leftrightarrow \equiv SiO^- + H^+$. Поверхностные группы $[\equiv SiOH]^0$ и $[\equiv SiO]^-$ являются потенциальными лигандами, т.е. могут входить в поверхностный комплекс, в котором акцептором является ион адсорбированного металла. При этом $[\equiv SiO]^-$ является более активным лигандом, чем $[\equiv SiOH]^0$ [199]. С учетом вышесказанного можно предположить, что депротонированные активные центры силанольных групп играют определенную роль в сорбционных процессах за счет адсорбции ионов металлов. Изучая адсорбцию катионов поливалентных металлов на кварце, авторы [200] обнаружили, что Ni^{2+} адсорбируется более активно, по сравнению с Co^{2+}, что согласуется с результатами, полученными в процессе наших исследований. Адсорбция ионов никеля протекает по донорно-акцепторному механизму и связь в таком комплексе достаточно прочная. Комплексы Co(II) с монодентатными лигандами, имеющие в качестве донорного центра атом кислорода, как правило, лабильны. Различный механизм сорбции катионов кобальта и никеля на композиционных сорбентах может иметь практический интерес при разделении этих элементов в процессе очистки технологических растворов ЖРО.

4.3. Изучение фазообразования в системе TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O

Для физико-химического обоснования оптимальных условий синтеза титано-фосфато-кремнийсодержащего прекурсора, а на его основе

композиционного ионита, необходимо было изучить процесс фазообразования в системе TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O.

Полученные ранее данные [201] по выбору кремнийсодержащего компонента и его расхода были использованы при изучении состава и свойств композиционных фосфатов титана, выделенных в одном из разрезов системы TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O с фиксированным отношением TiO_2:P_2O_5=1:1(моль) и TiO_2:SiO_2=1:0.25(моль). В качестве кремний-содержащего компонента использовали жидкое стекло, поскольку аморфный кремнезем, выделенный из таких растворов, малогидратирован, и его поровая система представлена в виде широких мезопор.

За основу при выборе экспериментальных точек взят разрез четырехкомпонентной системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O [159, 202]. В зонах, отличающихся по составу исходных растворов и соответственно по фазовому составу и сорбционным свойствам конечного продукта – сорбента выбрано несколько точек и проведен синтез композиционного фосфата титана.

В выбранной концентрационной области формируется осадок, состоящий из фазы фосфата титана переменного состава, гидроксида титана и аморфного кремнезема. Степень осаждения титана(IV) и кремния составляет 99.3-99.9%, независимо от концентрации TiO_2 и свободной серной кислоты в исходном растворе.

При содержании кислоты в растворе до 100 г/л (таблица 4.6) мольное отношение TiO_2:P_2O_5 в композиции не превышает 1:0.40. Следует отметить, что в данной области кислотности полученное мольное отношение ниже, чем в образцах TiP. Известно, что кремнезем в данных условиях находится в β-форме, представляющей собой цепочки силоксановых связей -Si-O-Si- с различным количеством гидроксогрупп [203]. При выделении в осадок кремниевой фазы вероятнее всего происходит процесс контактной коагуляции, в результате которой часть пассивных форм титана(IV) соосаждается вместе с кремнегелем. Повышение кислотности раствора до 550 г/л по H_2SO_4 при концентрации титана(IV) до 50 г/л не способствует значительному увеличению содержания фосфора в осадках, как это было отмечено для TiP (рисунок 4.13). При концентрации в растворе H_2SO_4 – 250-550 г/л и TiO_2 – 50-90 г/л состав осадка соответствует TiO_2:P_2O_5=0.55-0.62.

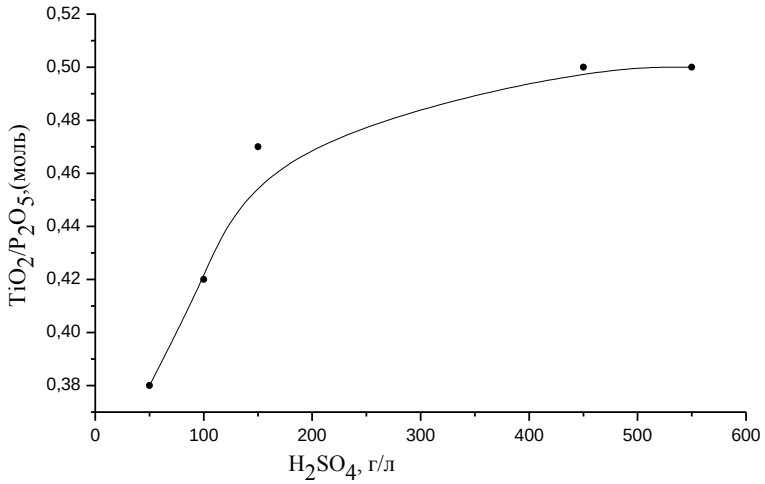


Рисунок 4.13 – Влияние кислотности исходного раствора на состав твердой фазы при содержании в растворе TiO_2=33-36 г/л

Таблица 4.6 – Состав и свойства синтезированных TiPSi композиций

№ разреза	Состав исходного раствора, г/л		Состав осадка, % вес.			TiO_2:P_2O_5 моль	Емкость, мг-экв/г	
	TiO_2	H_2SO_4	TiO_2	P_2O_5	SiO_2		Na^+	Cu^{2+}
Зона I								
1-1	33	50	33.95	22.90	3.21	1:0.38	2.5	1.2
3-2	33	100	33.19	24.74	3.22	1:0.42	2.6	1.3
Зона II								
1-3	66	100	33.39	24.51	3.39	1:0.43	2.7	1.6
4-1	37	150	33.87	28.25	3.65	1:0.47	2.6	1.5
Зона III								
3-5	83	250	32.63	31.85	3.84	1:0.55	3.6	2.9
7-4	50	400	32.75	34.30	4.86	1:0.59	3.4	3.0
Зона IV								
6-6	91	550	30.87	35.61	4.84	1:0.65	3.6	3.1
9-6	36	550	31.12	34.25	4.94	1:0.62	3.2	2.9
Зона V								
10-4	18	450	33.21	29.47	4.92	1:0.50	3.2	2.4
11-3	26	550	33.17	29.44	4.99	1:0.50	3.2	2.9

По данным РФА анализа образцы рентгеноаморфны и сохраняют аморфное состояние при прокаливании до 600^{o}C. При 850^{o}C формируются две титансодержащие фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и TiP_2O_7. Для осадков, синтез которых проводился из разбавленных по серной кислоте растворов (зона I, II) или при высокой кислотности растворов, но низком содержании титана(IV) (зона V)

фаза $Ti_2O(PO_4)_2$ является преобладающей, доля пирофосфата титана в таких продуктах незначительна. В зонах III IV, ограниченных концентрациями TiO_2 – 50-100 г/л, H_2SO_4 – 250-550 г/л количество по массе фазы TiP_2O_7 составляет приблизительно 25-30%. Следует отметить, что для зон I, II идентифицируется фаза TiO_2, что свидетельствует о присутствии в композиции гидроксида титана.

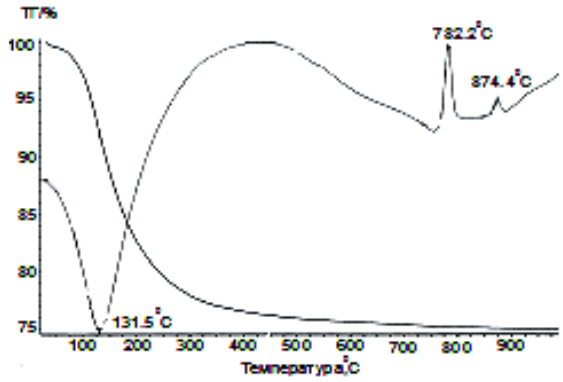
Следует отметить, что полученные данные отличаются от результатов, полученных при изучении системы TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O. В частности, при высокой кислотности раствора в зонах IV-V, независимо от концентрации титана(IV) формируется преимущественно фаза гидрофосфата титана, что не наблюдается при синтезе композиционного материала. При синтезе TiP изменение концентрации H_2SO_4 в исходном растворе дает больший отклик на состав конечных осадков, чем изменение концентрации TiO_2, а при синтезе композиционного сорбента содержание TiO_2 в растворе играет превалирующую роль.

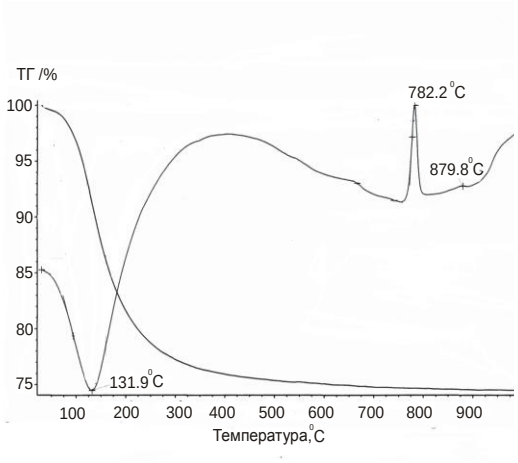
Спектроскопические исследования показали, что у осадков зон I и II наблюдается слабый пик в области 720 $см^{-1}$, характеризующий валентные колебания Ti-OH групп, что подтверждает наличие гидроксидной фазы.

Согласно данным ^{31}P ЯМР анализу фосфор присутствует в конечных продуктах в виде дигидрофосфатных и гидрофосфатных групп, доля $H_2PO_4^{2-}$ групп составляет 15% от общего числа функциональных групп.

Для идентификации полученных данных был проведен их ДТА-ТГА (рисунок 4.14). Для всех образцов характерен пик при 131-137^oC, обусловленный удалением физически адсорбированной и координационно-связанной воды. Потери массы в области, соответствующей повышению температуры до 160^oC составляют 12-14.5%. Полученные значения выше, чем для образцов TiP (7.5-10%), что обусловлено присутствием гидратированного кремния в композиции. Согласно данным ТГ, чем выше исходная кислотность растворов, тем меньше в образцах адсорбционной и координационной воды. Конденсация гидроксильных и гидрофосфатных групп проходит в области температур 160-700^oC. Потери веса в этой области составляют 10-13%. Выше 700^oC изменение массы образцов практически не происходит. ДТА-кривые характеризуются наличием 2-х экзотермических пиков в области изменения температур 760-790 и 870-890^oC, соответствующих трансформации фосфатов титана в фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и

TiP_2O_7. При этом следует отметить, что для зон I, II экзоэффекты, относящиеся к образованию пирофосфатной фазы имеют очень слабый отклик (рисунок 4.14 б).





а б

Рисунок 4.14 – Кривые ДТА осадков, полученных в зоне а-(IV), б-(I)

Результаты стандартного анализа изотерм адсорбции-десорбции приведены в таблице 4.7. С увеличением кислотности раствора увеличивается удельная поверхность и общий объем пор у образцов TiPSi, полученных в зонах I, II, при этом доля микропор и средний диаметр пор уменьшаются. По-видимому, текстура образцов определяется узкими мезопорами, что значительно отличается от образцов TiP. Кривая распределения пор (рисунок 4.15), показывает широкий предел изменения их размера в области 20-1000 Å с двумя пиками 40-50 и 600-700 Å, первый из которых относится к кремнийсодержащей фазе, второй – к фазам фосфата титана. Средний диаметр пор составляет 80-95 Å. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты до 400-550 г/л ведет к увеличению удельной поверхности TiPSi до 130-140 $м^2/г$, при этом общий объем пор увеличивается за счет доли крупных мезопор. Количество микропор составляет 1-2% от общего объема пор. Средний диаметр пор для образцов зон III-V составляет 110-140 Å. Ранее было показано, что поровая система осаждаемой кремниевой фазы во многом определяется концентрацией серной кислоты в растворе. Чем выше концентрация H_2SO_4, тем меньше доля микропор и узких мезопор в конечном продукте.

Таблица 4.7 – Поверхностные характеристики синтезированных продуктов

Образцы (таблица 4.6)	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{общ}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, Å
1-1	110.3	0.362	0.029	95.2
3-2	117.8	0.514	0.019	91.8
1-3	119.9	0.500	0.022	81.4
4-1	118.7	0.634	0.021	92.1
3-5	126.3	0.562	0.0093	95.1
7-4	141.4	0.651	0.0087	113.8
6-6	139.2	0.648	0.009	121.8
9-6	135.7	0.525	0.0075	121.1
8-4	136.1	0.685	0.0075	141.3
9-4	140.9	0.695	0.008	135.9

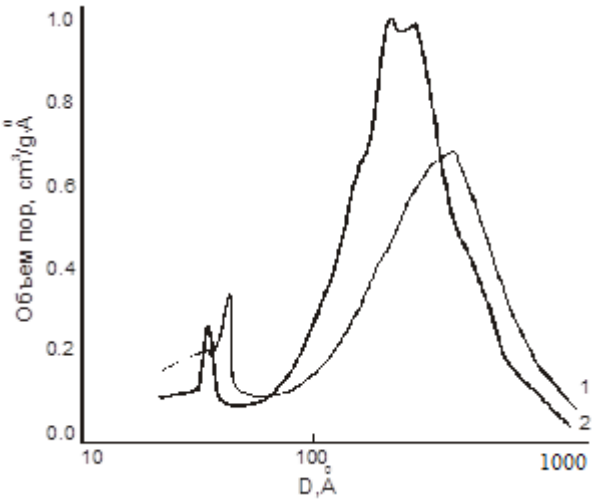


Рисунок 4.15 – Кривая распределения пор образцов композиционного фосфата титана, полученных в зоне (IV)-1 и зоне (I)-2

Для оценки сорбционной способности полученных продуктов была проверена их емкость по отношению к катионам щелочных и цветных металлов, в частности по катиону Na^+ и Cu^{2+}. Для зоны I и II, характеризующейся низким содержанием в растворе H_2SO_4, СОЕ 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. Поглощение катионов меди составляет 1.2-1.6 мг-экв/г.

При повышении концентрации компонентов исходных растворов (зона III и IV) емкость композиций увеличивается за счет повышения в них доли гидрофосфата титана и составляет 3.2-3.6 мг-экв/г по натрию. Вместе с тем, изменение пористости образцов с преобладанием крупных мезопор отражается на сорбционной способности по отношению к ионам меди (2.6-3.1 мг-экв/г). В зоне V емкость по натрию составляет 3.2 мг-экв/г, при этом средний диаметр пор остается выше, чем в вышеназванных зонах и емкость по меди снижается незначительно 2.4-2.9 мг-экв/г.

По результатам выполненных физико-химических исследований, приведенных в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Изучено влияние расхода кремнийсодержащего агента на состав и свойства композиционного фосфата титана. Показано, что присутствие соединений кремния в растворе сульфата титана(IV) не оказывает влияния на механизм формирования титанофосфатной фазы, что связано с низкой растворимостью фосфатов титана. Изучение состава, строения и свойств полученных композиций в широком интервале изменения расхода кремнийсодержащего агента позволило уточнить характер связи между компонентами твердой фазы и оптимизировать расход последнего. Показано, что кремний, присутствующий в составе композиций образует самостоятельную фазу $SiO_2 \cdot nH_2O$, равномерно распределенную в превышающей по массе фазе фосфата титана. Установлено, что расход кремния, вводимого на стадии синтеза более 0.25 моль на моль TiO_2, ведет к формированию плотных структур, снижающих сорбционную способность материала.

2. Рассмотрена возможность использования силикатной составляющей различного типа и установлено влияние ее природы на сорбционные свойства конечного продукта. Изучены состав и строение кремнийсодержащих твердых фаз, выделенных из растворов серной кислоты концентрации 300-500 г/л, при дозировании в них «нефелинового» раствора и раствора жидкого стекла с одинаковой концентрацией SiO_2. Показано, что полученные фазы представляют собой поверхностно активный аморфный кремнезем с различной степенью гидратации. Величина последней снижается по мере повышения кислотности исходного раствора. Формирование активной фазы аморфного кремнезема в процессе синтеза сорбента оказывает влияние на поверхностные и сорбционные свойства целевого продукта.

Лучшие результаты получены при использовании в качестве кремнийсодержащего агента жидкого стекла.

3. С целью оптимизации технологии получения композиционного кремнийсодержащего фосфата титана, изучен разрез системы TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O с фиксированным расходом H_3PO_4 и SiO_2 по отношению к TiO_2. В изучаемой концентрационной области формируется осадок, состоящий из гидроксофосфата титана переменного состава, гидрофосфата титана $Ti(HPO_4)_2$, гидроксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ и аморфного кремнезема $SiO_2 \cdot nH_2O$. Соотношение вышеназванных фаз в осадке зависит от концентрационных параметров синтеза.

4. 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. Показано, что концентрация титана(IV) в исходном растворе играет определяющую роль при формировании структуры и фазового состава осадков. Поверхностные свойства конечного продукта во многом определяются поровой системой кремнийсодержащей фазы, которая зависит от концентрации серной кислоты в исходном растворе. При высокой концентрации в растворе H_2SO_4 (250-550 г/л) и TiO_2 (50-90 г/л) сорбционная емкость материалов достигает своего максимального значения и составляет 2.8-3.0 мг-экв/г.

5. При изучении сорбционной способности композиционного сорбента установлено, что депротонированные активные центры силанольных групп на поверхности кремнезема вносят определенный вклад в сорбционные процессы за счет специфической адсорбции ионов металлов.

Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Несмотря на возрастающий интерес к неорганическим сорбционным материалам, и в частности к сорбентам на основе фосфата титана, его свойства изучены недостаточно. Использование таких материалов позволит решать серьезные экологические проблемы, связанные с очисткой стоков от токсичных и радиоактивных веществ, образующихся при эксплуатации горно-обогатительных, химических предприятий и объектов военной сферы деятельности, как в арктической зоне России, так и в других регионах страны. Для эффективного решения технологических и экологических проблем актуальной задачей является исследование сорбционных свойств продуктов на основе фосфата титана.

5.1. Исследование возможности использования фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки ЖРО

5.1.1. Неорганические сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред

Неизбежным следствием эксплуатации любого объекта, где добываются, используются или перерабатываются радиоактивные вещества, является образование радиоактивных отходов (РАО). По физико-химическому состоянию РАО классифицируются на жидкие, твердые и газообразые, по удельной активности – на низко-, средне- и высокоактивные (таблица 5.1). К жидким РАО относятся не подлежащие дальнейшему использованию любые радиоактивные жидкости, растворы органических и неорганических веществ, пульпы и др. Жидкие отходы считаются радиоактивными, если в них удельная активность радионуклидов более чем в 10 раз превышает значения уровней вмешательства (УВ).

Таблица 5.1 – Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов по удельной радиоактивности

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг		
	Бета-излучающие радионуклиды	Альфа-излучающие радионуклиды	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	$<1\cdot10^{3}$	$<1\cdot10^{2}$	$<1\cdot10^{1}$
Среднеактивные	$1\cdot10^{3}$-$1\cdot10^{3}$-$1\cdot10^{7}$	$1\cdot10^{2}$-$1\cdot10^{6}$	$1\cdot10^{1}$-$1\cdot10^{5}$
Высокоактивные	$>1\cdot10^{7}$	$>1\cdot10^{6}$	$>1\cdot10^{5}$

По последним данным [204] на предприятиях Росатома ежегодно образуется около 5 млн $м^3$ жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а более чем в 100 пунктах хранения накоплено более 500 млн т РАО с суммарной активностью $4\cdot10^{19}$ Бк. Более 85% образующихся и хранимых отходов приходится на долю средне- и низкоактивных отходов.

Большое количество ЖРО хранится на территориях АЭС. В среднем степень заполнения хранилищ составляет 70%, а на некоторых объектах эта цифра превышает 80%. Практически ни одна атомная станция не обеспечена необходимой мощностью и эффективными установками по переработке ЖРО в состояние, пригодное для транспортировки и захоронения в соответствии с современными требованиями безопасности.

Проблема обращения с отходами и их переработка вызывает повышенный интерес в связи с их потенциальной опасностью для экосферы. Важность указанной проблемы подтверждается постоянным ростом числа публикаций в этом направлении за последнее десятилетие [204-207].

Современные тенденции обращения с радиоактивными отходами направлены на минимизацию объемов радиоактивных отходов путем их концентрирования и компактирования. Исследования проводятся в разных направлениях, которые в основном сводятся к упариванию растворов, включающих радионуклиды, фракционированию отходов с последующей раздельной фиксацией компонентов, селективному выделению радиоизотопов с целью перевода основного объема раствора в категорию низкоактивных отходов. Серьезной проблемой является необходимость минимизации отходов различных категорий, их компактирование и фиксация на матрицах, подходящих для захоронения. Предложены экстракционные, экстракционно-хроматографические методы, а также выделение на

неорганических сорбентах. Особо токсичными являются долгоживущие актиниды, а также стронций-90 и цезий-137, образующиеся в радиохимических процессах. Высокая миграционная способность радионуклидов ведет к быстрому распространению их в природных водных средах [208-209].

Для извлечения радионуклидов из водных растворов, широко применяются различные сорбционные материалы: природные и синтетические цеолиты, ионообменные смолы, волокнистые материалы, комплексообразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты [210-211]. Эффективность извлечения радионуклидов зависит от селективности сорбентов в присутствии других компонентов, содержащихся в водных средах. Селективные свойства сорбционных материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп. Большое значение для сорбционного извлечения имеет также состояние радионуклидов в водной среде, а также природа и концентрация солей других элементов.

Помимо селективности сорбционные материалы должны обеспечивать высокую скорость извлечения веществ. Кинетические характеристики определяются природой сорбционного материала и формой его использования (гранулированная, мелкодисперсная, волокнистая и т. п.). В последнее время все больше используются сорбенты волокнистой структуры, обладающие лучшими кинетическими свойствами по сравнению с традиционными гранульными сорбентами. Волокнистые сорбенты удобны, например, в качестве фильтров [212-213].

При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, радиохимическую), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того, следует учитывать возможность дальнейшей переработки или длительного хранения сорбционного материала.

В последнее время для переработки ЖРО все большее применение находят неорганические сорбционные материалы, характеризующиеся высокими значениями обменной емкости, хорошей кинетикой обмена, радиационной стабильностью и совместимостью с матрицами для захоронения. Для синтетических неорганических материалов возможно

получение высокоселективных сорбентов за счет модифицирования химического состава или структуры.

Интерес к неорганическим сорбентам с каждым годом возрастет, расширяется их ассортимент. Из природных сорбентов наибольшее значение имеют алюмосиликаты (слюды, глауконiты, цеолиты), известняк, фосфориты, апатиты, оксиды (пиролюзит). Синтезировано также много новых неорганических сорбентов разных типов. Ниже приведена классификация природных и синтетических неорганических сорбентов в соответствии с классификацией, основанной на их химическом составе

- алюмосиликаты (природные и синтетические);
- гидроксиды поливалентных металлов (оксигидратные сорбенты);
- труднорастворимые соли поливалентных металлов (гексацианоферраты, фосфаты, арсенаты и др.);

К природным алюмосиликатам можно отнести бентонит, клиноптилолит [214-215], модернит [216], монтмориллонит и мусковит [217-218]. Чистые природные минералы, являясь дешевыми и широкодоступными материалами, имеют низкую селективность и сорбционую емкость [219-220], а также низкую стабильность в агрессивных средах. Они представляют определенный интерес в качестве природных радиологических барьеров, но недостаточно эффективны для глубокой очистки ЖРО. Сорбционные характеристики природных сорбентов могут быть значительно улучшены путем химического модифицирования их поверхности. В частности, модифицирование клиноптилолита ферроцианидами переходных металлов [221], а также сополимерами сурьмы и кремния [214], позволило значительно увеличить коэффициент распределения ($К_d$) до 10^4 мл/г по ^{137}Cs и до 10^3 мл/г по ^{90}Sr при исходной активности растворов 10^{-8} Ки/л. Такие же высокие показатели $К_d$ получены на модифицированных гидроксидом титана бентонитовых глинах [221]. Однако, повышение концентрации солевого фона до 1.2 г/л ведет к значительному снижению $К_d$. Модифицированный ферроцианидом железа глауконит эффективен для дезактивации низкоактивных сточных вод [222]. Однако следует отметить, что одним из недостатков природных сорбентов, является непостоянство их минерального и химического составов. С этой точки зрения предпочтительней использование синтетических сорбентов, имеющих заданный и неизменяемый состав, и, следовательно, технологические свойства.

К синтетическим сорбентам относятся цеолиты марок NaA и NaX промышленного производства, синтетические цеолиты со структурой морденита и шабазита. Такие материалы способны эффективно поглощать цезий и стронций из малосолевых сред, в солевых растворах селективность большинства цеолитов по отношению к радионуклидам очень мала [223]. Материалы, импрегированные серебром (КТС) или сереброзамещенные цеолиты типа AgA или AgX, обладают высоким коэффициентом распределения (10^4 по ^{137}Cs), но имеют достаточно высокую стоимость из-за использования синтетических цеолитов и дорогостоящих импрегаторов [224]. В таблице 5.2 приведены сравнительные данные сорбционной способности различных природных и синтетических цеолитов.

Таблица 5.2 – Сорбция цезия и стронция на синтетических цеолитах

Цеолит	Сорбционная способность, ммоль-экв/г	
	Cs^++1 моль-экв/л $NaNO_3$	Sr^{2+}+5 моль/л NaCl
Модернит	-	0.04
Na-шабазит	28	0.04
K-шабазит	-	1.3
Na-A	36	0.32
Na-X	21	0.16

Избирательность цеолитов к двухвалентным катионам повышается с уменьшением отношения Si/Al [226]. При сорбции шабазитом из раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л Sr и 5 моль/л NaCl коэффициент очистки составляет 10^3 [223].

Гидратированные оксиды металлов (ГОМ) известны как эффективные сорбенты для извлечения радионуклидов. Детально исследовался гидратированный диоксид титана (ГДТ) как сорбент для извлечения урана из морской воды [227], а также для извлечения стронция и цезия из жидких радиоактивных отходов, содержащих Cs, Sr, Pu [229]. TiO_2 отличается радиационной, химической устойчивостью в кислых и щелочных растворах и удовлетворительной скоростью обмена, что важно при работе в колоночном режиме. Показано, что его сорбционная емкость зависит от pH и в нейтральных средах составляет 2 мг-экв/г. ГДТ имеют высокую

сорбционную способность по отношению к ^{90}Sr , но практически не сорбируют ^{137}Cs [230-231].

В работе [232] проведен анализ сорбционной эффективности гетита и гиббсита по отношению к U(IV) в зависимости от pH среды, концентрации урана в растворе и ионной силы. Показано, что максимум сорбции находится в интервале pH 5.0-7.0. Связывание урана происходит в основном с образованием внутрисферных бидентантных комплексов. Не зависимо от ионной силы раствора сорбционна емкость для гетита составляет 12.2 мкмоль/г, для гиббсита – 8.56 мкмоль/г.

Оценена возможность применения аморфного гидратированного оксида железа $Fe_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ (HFeO), гидратированного оксида титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ (HTiO) и гидратированного оксида тория (HThO) для очистки жидких радиоактивных отходов среднего уровня активности. На основании результатов измерения сорбции плутония и америция на HFeO, цезия и рутения на HTiO и стронция на HThO в зависимости от pH среды, времени контакта раствора с сорбентом и массового соотношения раствора и сорбента установлено, что более 98% радионуклидов и продуктов деления могут быть выделены с использованием HFeO и смеси HTiO и HThO [233].

Исследована сорбция Cs^+, Sr^{2+} и Co^{2+} на чистом магнетите и композитном материале магнетит/кремний (80/1) при 25°C в широком интервале концентраций металла и pH; pH = 6-9 для Cs^+, Sr^{2+} и 5-8 для Co^{2+} [234]. Коэффициенты распределения увеличиваются с ростом pH и уменьшаются с возрастанием концентрации ионов в растворе, причем они в 10-100 раз меньше, чем коэффициенты распределения, достигаемые при использовании более селективных, но более дорогих сорбентов. Регенерация сорбента (до 90-100%) достигается при pH = 1-3.

Высокая селективность сорбентов на основе кислородных соединений сурьмы(V) определяет возможности их использования. Представлены исследования по применению сурьмянокислотного катионита для разделения цезия и стронция из высокоактивных кислых растворов и для выделения стронция из разбавленных азотнокислых растворов [235].

Из промышленных оксигидратных сорбентов на сегодняшний день известны сорбенты марки «Термоксид»: Т-3 (гидратированный диоксид циркония), Т-5 (гидратированный диоксид титана) и Т-23 (гидратированный диоксид олова). Эти сорбенты имеют достаточно большую емкость по Sr^{2+}, а

именно 0.6-0.85 ммоль/г при pH=9 и ионной силе раствора 0.02 моль/л. Величина pH и ионная сила раствора значительно влияют на селективность гидроксидных сорбентов к стронцию [236]. Испытания этих сорбентов для доочистки от радионуклидов конденсатов выпарных аппаратов Белоярской АЭС [237] показали, что присутствие ионов аммония в дебалансной воде в количестве 2-20 мг/л значительно снижает сорбционную способность исследуемых сорбентов, коэффициент очистки от радионуклидов цезия и стронция не превышал 10.

Еще один селективный неорганический сорбент фирмы «Термоксид», который нашел свое применение при дезактивации вод различного уровня активности и химического состава -Термоксид-3А. Это полимерный материал с полукристаллической структурой, химический аналог фосфата циркония. Характеризуется высокой селективностью и емкостью в нейтральных средах, а по кинетическим характеристикам не уступает среднесшитым органическим сульфокатионитам. Основная область использования данного материала - очистка низкосолевых высокоактивных ЖРО и концентрирование радионуклидов из технологических стоков. Хорошая кинетика обмена позволяет использовать его как фильтрующий материал при большой скорости потока очищаемого раствора.

Синтезированы также модифицированные «Термоксиды» марки Т-35 и Т-55 [238]. В качестве исходных носителей были использованы гидратированный диоксид циркония (Т-3) - Т-35 и гидратированный диоксид титана (Т-5) - Т-55, которые модифицировали ионами никеля с последующим переводом в смешанные ферроцианиды калия-никеля. Сорбент обладает повышенной селективностью к радионуклидам цезия, практическая обменная емкость по цезию в солевых системах составляет 200-270 мг/г, коэффициент распределения составляет 10^4 мл/г. Высокая селективность обеспечивает длительный ресурс работы данного ионообменника, который в 10 и даже в 100 раз превышает ресурс органических смол в аналогичных условиях. Термическая, химическая и радиационная устойчивость позволяет использовать Термоксид-35 при повышенных температурах и давлениях, в частности, для высокотемпературной очистки водного теплоносителя энергетических реакторов от радионуклидов. Показано, что на сорбенте Т-55 достигается более высокий коэффициент распределения цезия (K_d = $1.12 \cdot 10^5$ мл/г) при сорбции из водопроводной воды (концентрация цезия в растворе

0,5 мг/л), в то время как для сорбента Т-35 он равен лишь $9 \cdot 10^3$ мл/г. Сорбент марки Т-55 представляется перспективным для очистки средне- и слабоактивных жидких отходов и природных водных сред от цезия.

Труднорастворимые соли поливалентных металлов отличает высокое сродство к цезию. Коэффициент распределения Cs на ферроцианиде меди $Cu_2[Fe^{II}(CN)_6]$ достигает $2 \cdot 10^4$ мл/г за 24 ч контакта. Ферроцианиды металлов устойчивы в водных средах в широком интервале изменения pH и при высоких концентрациях солей, а также к ионизирующим излучениям. Эти сорбенты могут быть использованы для очистки жидких ядерных отходов от цезия, однако их трудно использовать в ионообменных колонках, так как они представляют собой желатинизированные осадки или очень мелкие частицы. Кроме того, являясь высокоселективными материалами по отношению к ^{137}Cs, они проявляют низкую сорбционную активность по отношению к другим радионуклидам [239-240].

Более удобны в эксплуатации сорбенты в гранулированной форме, получаемые иммобилизацией ферроцианида на полимер, закрепленный на кремнеземе. Такой композиционный материал имеет очень высокое сродство к цезию и может быть использован для очистки радиоактивных отходов [241].

Для низкоактивных ЖРО нашли свое применение недорогие сорбенты марки НЖС, НЖА, ЦМП, выпускаемые опытными партиями на НПО «Радон». Это ферроцианидные продукты на неорганической матрице (силикагели, алюмосиликаты, цеолиты). НЖС и НЖА селективны к радионуклидам цезия, а ЦМП к радионуклидам стронция. Коэффициент очистки растворов при солесодержании до 1 г/л составляет 10^3. Основной недостаток этих сорбентов – это пептизация (разрушение) носителя при длительном контакте с водными средами.

Фосфаты титана и циркония – ионообменники аморфной и кристаллической структуры – пригодны для селективного извлечения урана, трансурановых элементов, радиоцезия и других радионуклидов из растворов различного состава [241-244]. Гранулированный фосфат титана может длительное время использоваться в контакте с со слабощелочными или слабокислыми водными средами без существенных изменений. Наблюдаемое разрушение материала происходит медленно и не является катастрофическим [245]. Известно, что неорганические ионообменники, и в частности фосфаты

титана, обладают хорошей совместимостью с цементными матрицами для захоронения, а термическая обработка сорбента перед захоронением позволяет значительно снизить объем радиоактивного отхода [246]. Все эти предпосылки делают фосфаты титана перспективным коллектором радионуклидов.

Уран хорошо извлекается фосфатом циркония из азотнокислых растворов в интервале pH = 3-5. В присутствии нитратов щелочных и щелочноземельных элементов коэффициенты распределения урана снижаются [241].

Аморфные гранулированные фосфаты титана и циркония, в отличие от кристаллических, могут быть использованы в ионообменных колонках благодаря оптимальным размерам зерен. Это открывает перспективы для извлечения и концентрирования урана и трансурановых элементов из растворов, образующихся на радиохимических производствах. В работе [247] показано, что фосфаты титана эффективно работают при очистке ЖРО объекта «Укрытие» Чернобыльской АЭС. Испытания по дезактивации ЖРО среднего уровня активности с содержанием солей до 30 г/л показали возможность применения аморфных фосфатов титана для сложных по составу растворов [248]. По данным некоторых авторов [249], фактическая обменная емкость аморфных фосфатов титана и циркония не превышает половину от теоретически рассчитанной емкости. Для повышения ионообменной емкости аморфных фосфатов Ti и Zr было предложено при синтезе сорбентов добавлять смеси солей трехвалентных металлов (Al^{3+}, Fe^{3+}) [250]. Полагают, что трехвалентные ионы играют роль структурных матриц, увеличивающих емкость сорбента по отношению к трехвалентным ионам и к урану, проявляющему сродство к фосфатным группам. Модифицированные таким образом фосфаты титана и циркония имеют более высокую удельную поверхность в Н-форме, сорбционная емкость по уранил-иону составляет 1.7 мг-экв/г (229.5 мг/г) и мало зависит от pH среды.

Анализ литературных данных по использованию неорганических сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов позволяет сделать следующие выводы:

- по отношению к ионам ^{137}Cs наибольшую селективность проявляют ферроцианидные сорбенты, у которых значения коэффициента

распределения (K_d) составляют более 10^4 мл/г при высоком солевом фоне раствора.

- в растворах с невысокой концентрацией макрокомпонента сорбция цезия эффективна на синтетических и природных алюмосиликатах и цеолитах, фосфатах титана и циркония.
- низкими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радиоактивному цезию обладают ионообменные смолы, оксигидратные сорбенты, а также цеолиты NaA и NaX. Их возможности на 1-2 порядка ниже ферроцианидных сорбентов.

Что касается очистки от радионуклидов стронция, то применительно к техногенным растворам высокой концентрации и сложного солевого состава наиболее перспективными являются синтетические цеолиты NaA, NaX и сорбенты на основе гидратированных оксидов металлов. Для низкосолевых систем перспективными материалами являются фосфаты титана. Они успешно сорбируют ^{137}Cs и ^{90}Sr из средне- и низкоактивных сред. При этом происходит взаимная фиксация компонентов отходов в маловыщелачиваемые фосфатные фазы. Поскольку содержание химически связанной воды в исходных сорбентах составляет 30-40%, последующая термическая обработка позволяет уменьшить массу поступающего на захоронение сорбента в 2 раза.

Для обоснования возможности применения сорбентов на основе фосфата титана для очистки ЖРО были проведены физико-химические исследования синтезированнных продуктов.

5.1.2. Физико-химическое изучение ионообменных свойств сорбентов на основе фосфата титана по отношению к катионам, входящим в состав ЖРО

Для практического использования ионообменных материалов необходимо знать значения констант ионизации функциональных групп, что позволяет оценить рабочую область pH водной среды, в которой ионит работает наиболее эффективно. Надежным методом определения констант ионизации является потенциометрическое титрование.

Потенциометрическое титрование TiP состава $Ti(OH)_{1.02}(H_2PO_4)_{0.3}(HPO_4)_{1.34}\cdot 2.3H_2O$ [251] проводили в 0.1 М растворе KCl

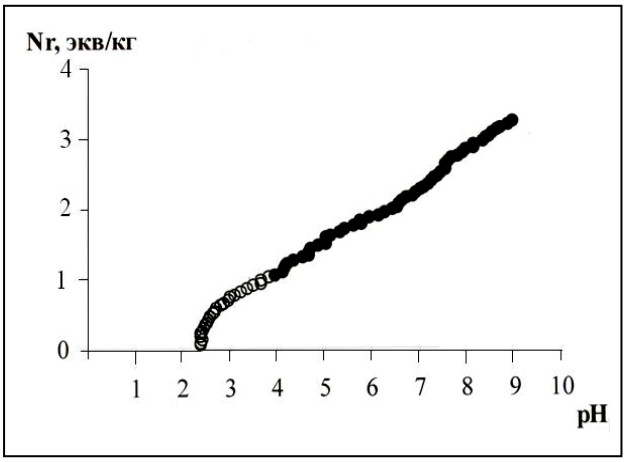
при постоянной температуре в ячейке закрытого типа, через которую для удаления растворенного CO_2 продували азот в течение 2 ч. Азот предварительно пропускали через водные растворы 10% NaOH, 10% H_2SO_4, а затем дистиллированную воду и 0.1 М водный раствор KCl. Заданная температура поддерживалась жидкостным термостатом; точность поддержания температуры составляла $\pm 0.5^{o}C$. Кривые титрования снимали методом добавок с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 «Аквилон», снабженного микробюреткой и электродом ЭСК 10601/7. После каждого добавления щелочи суспензию выдерживали до состояния равновесия, при котором регистрируемое изменение pH составляло менее 0.01 ед./мин.

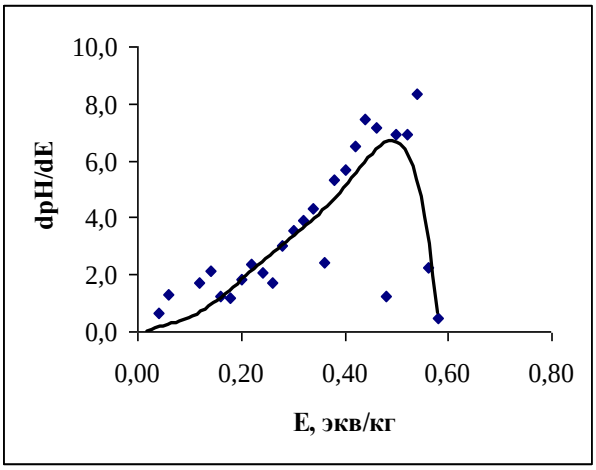
Определенная по методу отдельных навесок [252] полная обменная емкость образца составляла 5.74 мг-экв/г и близка к теоретическому значению (7.32 мг-экв/г), рассчитанному на основе химической формулы исследуемого фосфата титана. Расхождение между этими значениями объясняется строением аморфных материалов, у которых часть фосфатных групп занята в построении титано-фосфатных цепочек и не является ионообменными.

На рисунке 5.1а приведена кривая титрования TiP в 0.1N KCl. Высокая вероятность гидролиза фосфатных групп сорбента в сильнощелочной среде и обусловленные этим обстоятельством искажения результатов эксперимента объективно ограничивает допустимый диапазон потенциометрического титрования до значения pH=10.

Следует отметить, что с увеличением количества вводимой щелочи pH суспензии плавно растет. Дифференциальная кривая титрования (рисунок 5.1б) показывает наличие скачка в области pH~2-3 который может быть приписан диссоциации по первой ступени фосфорнокислотной группы:

$$Ti-OP(OH)_2 \leftrightarrow Ti-OP(OH)O^- + H^+$$





а б

Рисунок 5.1 а – Влияние pH раствора на равновесную обменную емкость аморфного TiPSi по ионам K^+. Ионная сила раствора 0.1, Т-293К; б – дифференциальная кривая потенциометрического титрования аморфного TiP

Количество этих групп составляет 0.51 мг-экв/г, что позволяет оценить емкость катионита по первой ступени диссоциации в 1.02 мг-экв/г. На основании данных потенциометрического титрования были рассчитаны кажущиеся константы диссоциации (pKa) для каждой из ступеней титрования исходя из полифункциональности ионита в соответствии с уравнением Гендерсона-Гессельбаха [252]:

$pH=pKa+nLog(\alpha/1-\alpha)$,

где α – степень диссоциации ионита по каждой из предполагаемых групп; pKa – кажущаяся константа диссоциации этих групп.

Представленные данные (рисунок 5.2) позволяют предположить наличие трех типов ионогенных групп. Полученное значение pKa для первой ступени диссоциации составляет 2.79 и совпадает со значением этой величины, наблюдаемой на ионообменных смолах с фосфоновокислотными группами.

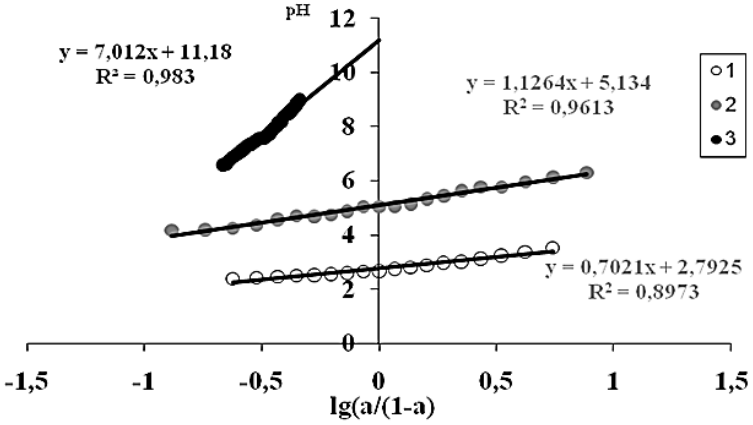


Рисунок 5.2 – Определение кажущихся констант диссоциации ионогенных групп TiP

^{31}P ЯМР исследования образца TiP показали, что содержание в ионите $H_2PO_4^-$ групп не превышает 15.6% от общего количества функциональных групп, что из данных титрования соответствует определенному значению обменной емкости по этим группам.

Полученное значение константы диссоциации $pK_2 = 5.13$ относится ко второй ступени диссоциации как второго иона водорода сильнокислотных групп, так и связанных с титаном HPO_4^{2-} групп, количество которых составляет порядка 80% .

Третья константа диссоциации со значением pK_3~11.2 вероятнее всего определяется диссоциацией гидроксильных групп, присутствие которых в составе сорбента обусловлено гидролитическим отщеплением части фосфатных групп при его отмывке после синтеза.

Сорбцию исследуемых катионов проводили в статических условиях из хлоридных растворов концентрации 0.01 моль/л по катионам Cs^+ и Sr^{2+} [253]. На рисунке 5.3 представлены данные по сорбируемости цезия и стронция в интервале pH = 2-10. По мере увеличения pH степень сорбции для изучаемых элементов возрастает. Поведение катионов тяжелых металлов при сорбции на TiP определяется количеством, составом функциональных групп, а также структурой сорбента. Наличие относительно сильнокислотных групп в данном ионообменнике позволяет очищать растворы от ионов Cs^+ при низких значениях pH. Максимальная степень сорбции для данного иона в выбранных условиях составляет 92% или 245 мг/г. Сильное сродство фосфатных сорбентов к Cs^+ объясняется специфическим взаимодействием между фосфатными группами ионита и малогидратированным ионом металла.

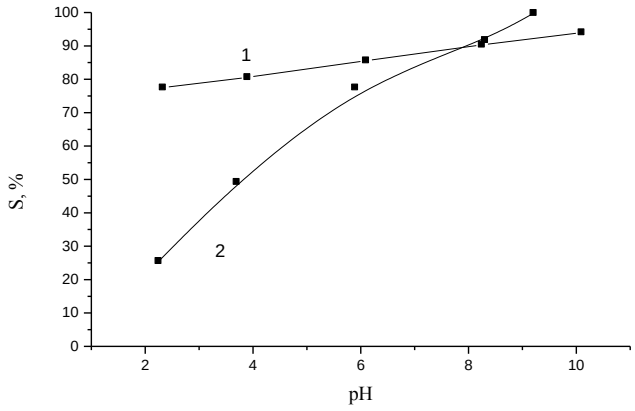


Рисунок 5.3 – Кислотно-основная зависимость сорбции ионов Cs^+(1) и Sr^{2+}(2) из MeCl($MeCl_2$) растворов. S-степень сорбции

Для катионов стронция сорбционная активность TiP существенно зависит от pH исходного раствора. С увеличением pH раствора увеличивается степень диссоциации функциональных групп, а следовательно, ионообменная способность продукта. Емкость ионита по отношению к ионам стронция увеличивается от 80 мг/г в кислых средах до 172 мг/г в щелочных средах.

При изучении сорбционной способности ионита в солевых системах концентрация микроэлемента в исходном растворе составляла 0.01 моль/л, отношение Т:Ж=1:200. В качестве электролита использовали NaCl, концентрацию которого варьировали от 0.05 до 2 моль/л (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Коэффициенты распределения для ионов цезия и стронция в зависимости от солевого фона

Содержание NaCl моль/л	Kd, мл/г	
	Cs	Sr
0	88466	66723
0.05	16589	27851
0.1	6133	6083
0.25	2003	1056
0.5	1067	250
0.75	606	109
1.0	465	62
2.0	235	35

С увеличением концентрации электролита в растворе наблюдается снижение величины коэффициента распределения (K_d), что свидетельствует о конкурентном замещении в процессе сорбции. При содержании в системе до 0.5 М NaCl коэффициент распределения для исследуемых ионов составляет 10^4-10^3 мл/г, повышение концентрации NaCl до1-2 М ведет к уменьшению Kd и для ионов стронция составляет $<10^2$. Согласно закону действующих масс, обмен ионов в концентрированных растворах электролитов выражается уравнением [254]:

$$lgKd=B-nlgC,$$

где С – равновесная концентрация электролита, В – константа, включающая максимальную обменную емкость ионита и константу обмена;

n – тангенс угла наклона прямой, численно равной отношению зарядов обменивающегося иона и иона макрокомпонента.

В случае идеального обмена коэффициент распределения при изменении концентрации электролита должен выражаться прямой линией с наклоном n≈1 при обмене Na^+-Cs^+, и n≈2 для Na^+-Sr^{2+}. Обработка данных в соответствии с приведенным уравнением позволяет сделать вывод, что обмен ионов Cs^+ и Sr^{2+} в диапазоне концентраций электролита 0.05-2 М носит близкий к идеальному характер, значения n составляют 0.97 для одновалентных катионов и 1.95 для двухвалентных (рисунок 5.4).

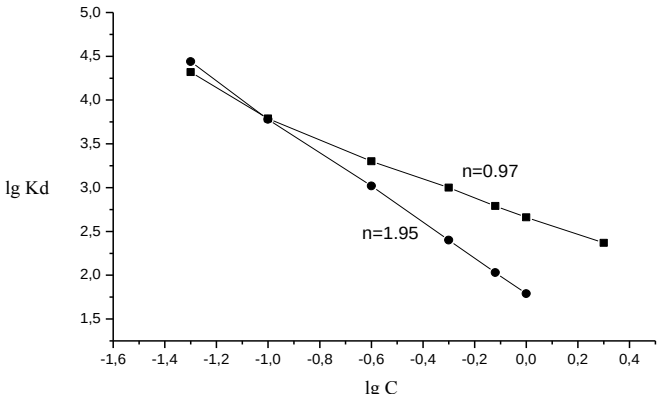


Рисунок 5.4 – Зависимость коэффициента распределения ионов цезия(I) и стронция(II) на TiP от концентрации NaCl в растворе

Для анализа статики межфазного распределения была приготовлена серия проб с различной концентрацией ионов Cs^+ и Sr^{2+} в 0.05 N растворе NaCl. Объем проб составлял 200 мл, навеска сорбента – 0.5 г, время контакта фаз 2 недели. За это время в системе устанавливалось эмпирическое равновесие и по результатам анализов были получены зависимости концентрации цезия и стронция в сорбенте от их равновесной концентрации в растворе.

Как видно из представленных результатов (рисунок 5.5), TiP обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к исследуемым ионам металлов. На всех изотермах отмечается резкий подъем в области малых равновесных концентраций ионов металлов и предел насыщения, который позволяет оценить статическую емкость сорбента в выбранных условиях.

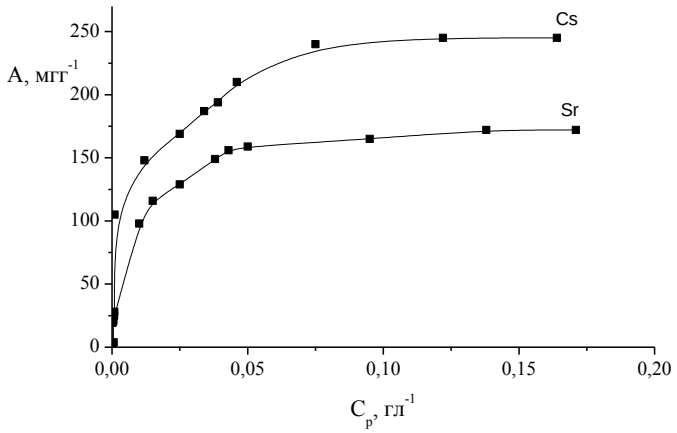


Рисунок 5.5 – Изотермы сорбции ионов цезия и стронция на TiP

Количество поглощенного катиона металла закономерно увеличивается по мере возрастания его содержания в исходном растворе до 400 мг/л, а затем остается неизменным. Судя по показателю степени сорбции (рисунок 5.6), исследуемый ионит обеспечивает практически полную очистку от ионов металлов в растворах с исходной концентрацией до 200 мг/л.

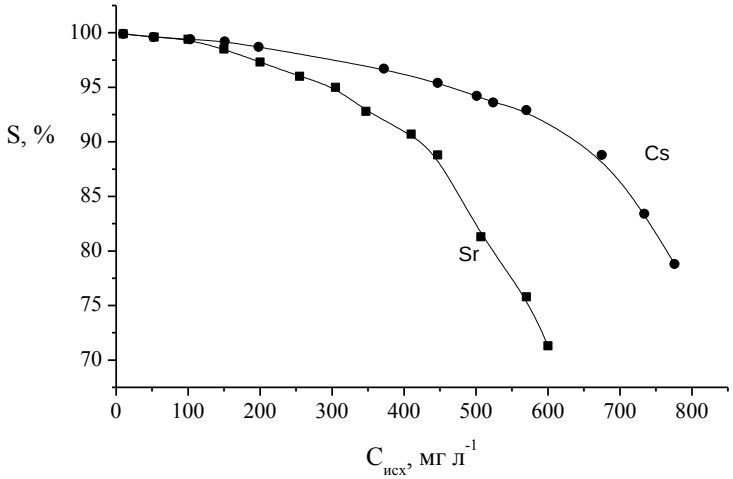


Рисунок 5.6 – Зависимость степени сорбции (S) от исходной концентрации ($C_{исх}$) металла в растворе

Для более подробного исследования обмена этих ионов были определены концентрационные константы обмена Na - Me (Cs, Sr) статическим методом при pH=7 (таблица 5.4). Значение константы ионного обмена позволяет количественно оценить преимущественную сорбцию одного из двух обменивающихся ионов. Концентрационную константу

обмена $K=\frac{\overline{C}_{Cs}C_{Na}}{\overline{C}_{Na}C_{Cs}}$ (1) и $K=\frac{\overline{C}_{Sr}C_{Na}^{2}}{\overline{C}_{Na}^{2}C_{Sr}}$ (2) рассчитывали согласно реакциям обмена: Cs^{+} +R-Na↔RCs+Na^{+} Sr^{2+} + 2R-Na ↔ R_2Sr + $2Na^{+}$

где R – матрица ионита с присоединенным к ней фиксированным ионом

где $\overline{C_{Na}}$, $\overline{C_{Me}}$ концентрация ионов в ионите, (мг-экв/г); C_{Na}, C_{Me} – концентрация ионов в растворе, (мг-экв/мл).

Таблица 5.4 – Концентрационные константы обмена ионов цезия и стронция в 0.05 М растворе NaCl на TiP (навеска ионита 0.5 г, объем раствора 200 мл)

	Исходная концентрация металла в растворе $\cdot10^{-3}$, мг-экв/мл									
	Cs					Sr				
	0.37	0.75	1.50	3.0	4.5	1.1	2.28	3.42	4.56	6.85
Равновесная концентрация Me в твердой фазе, мг-экв/г	0.15	0.3	0.6	1.15	1.68	0.46	0.91	1.37	1.82	2.65
Равновесная концентрация Me в жидкой фазе, мг-экв/мл	$0.68\cdot10^{-6}$	$0.62\cdot10^{-5}$	$0.2\cdot10^{-5}$	$0.12\cdot10^{-3}$	$0.32\cdot10^{-3}$	$0.22\cdot10^{-7}$	$1.7\cdot10^{-7}$	$4.5\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-5}$	$0.2\cdot10^{-3}$
Концентрационная константа обмена	56.3	56.1	55.5	55.3	52.7	3.72	3.60	3.58	1.72	1.22

Полученные данные свидетельствуют, что при обмене Na^{+}-Cs^{+} константа обмена сохраняет свое постоянство во всем изученном интервале концентраций и не зависит от ионного состава ионообменника. Малогидратированный ион цезия легко переносится во внутренние зоны матрицы ионита и ионный обмен протекает без видимых затруднений. Среднее значение константы обмена составляет 55.2, что близко к данным, полученным авторами [255] при изучении сорбируемости цезия на фосфатах циркония. При обмене Na^{+}-Sr^{2+} в области составов твердой фазы с эквивалентной долей $N_{Me}<0.3$ константа обмена практически не зависит от ионного состава ионита и имеет среднее значение 3.63, в то время как при $N_{Me}>0.3$, $К_{об}$ резко уменьшается. Этот факт можно объяснить стерическими

затруднениями вхождения катионов в межслоевое пространство и действием сил отталкивания одноименно заряженных противоионов. Полученные значения константы обмена Na^+-Sr^{2+} на порядок меньше, чем Na^+-Cs^+.

Кинетику сорбции ионов цезия и стронция изучали при температуре 25°С методом ограниченного объема [256]. Концентрация изучаемых элементов в растворе составляла 100 мг/г, объем раствора, контактирующего с сорбентом – 200 мл, навеска сорбента – 1 г. Сорбцию проводили при pH=7.5, исходные растворы термостатировали при заданной температуре в течение 1 ч, затем вводили сорбент. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об/мин. Методом отбора проб через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с ионитом до установления равновесия.

Для определения лимитирующей стадии процесса был применен «метод прерывания». Обнаружено, что после прерывания процесса наблюдается увеличение скорости поглощения ионов. Такая закономерность характерна для гелевой кинетики, когда скорость сорбции зависит от диффузии ионов внутри зерна ионита.

Для приближенного расчета кинетики ионного обмена при лимитирующей гелевой диффузии использовали уравнение скорости изотопного обмена при условии постоянства концентрации иона в растворе (уравнение Бойда) [252]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}(1/n^2)\exp(-Dt\pi^2 n^2/r^2)$$, где

$D\pi^2/r_0^2 = B$ – кинетический коэффициент, F – степень достижения равновесия, t – время, с, r – радиус частиц ионита, м, D – коэффициент диффузии, $м^2/с$, n – натуральные числа от 1 до бесконечности.

Степень достижения равновесия F вычислялась по формуле $F=COE_t/COE_\infty$, где COE_t и COE_∞ (мг/г) – количество сорбированного иона в момент времени t и при достижении максимальной сорбции. Определив экспериментально степени достижения равновесия F для данного времени t, и, пользуясь справочной величиной Bt [242] были построены зависимости Bt=f(t). Графики (рисунок 5.7) представляют собой прямую линию с тангенсом угла наклона B, что подтверждает гелевую диффузию ионного

обмена на фосфате титана. Коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле $D=Bt\cdot r^2/t\pi^2$ (таблица 5.5).

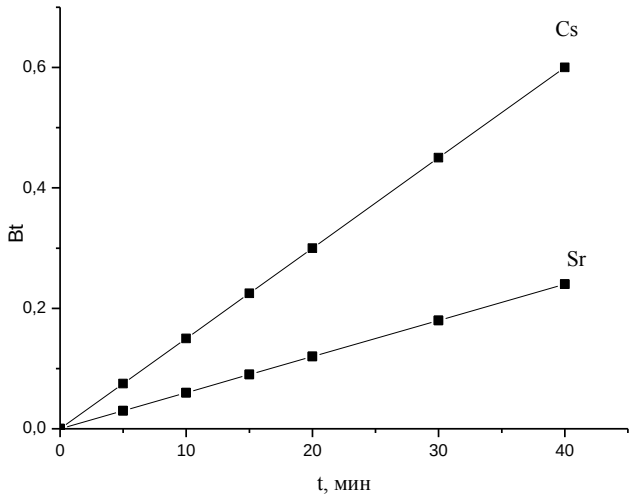


Рисунок 5.7 – Зависимость Bt=f(t)

Таблица 5.5 – Кинетические данные сорбции ионов цезия и стронция на TiP

t, мин	Cs^+				Sr^{2+}			
	СОЕ, мг/г	F	Bt	$D\cdot10^{-7}$ $см^2/с$	СОЕ, мг/г	F	Bt	$D\cdot10^{-7}$ $см^2/с$
5	22.5	0.225	0.075	2.53	15.3	0.15	0.03	1.01
10	35.4	0.35	0.15	2.53	22.8	0.23	0.06	1.02
15	43.2	0.43	0.205	2.31	29.4	0.29	0.09	1.01
20	51.0	0.51	0.3	2.53	32.1	0.32	0.12	1.01
30	60.7	0.61	0.45	2.53	40.4	0.40	0.18	1.01
40	70.3	0.70	0.7	2.95	45.2	0.45	0.24	1.01

Средние значения коэффициента диффузии составляют для ионов цезия $2.56\cdot10^{-7}$ $см^2/с$, для ионов стронция – $1.01\cdot10^{-7}$ $см^2/с$.

Время полуобмена, рассчитанное по формуле $t_{1/2}=0.03r^2/D$, составляет для ионов Cs^+ – 19.5 мин, для Sr^{2+} – 50 мин.

Исследование сорбционной активности TiP в искусственных низкосолевых системах показали, что они обеспечивают практически полную очистку от катионов цезия и стронция при их исходной концентрации до 200 мг/л.

Реальные жидкие радиоактивные отходы представляют собой поликомпонентные системы, содержащие злементы практически всех групп

таблицы Менделеева. Так, ионы щелочных и щелочноземельных металлов поступают в ЖРО с технической водой и реагентами, ионы 3d-металлов присутствуют в них как продукты коррозии конструкционных материалов и растворения поверхностей оборудования при проведении его дезактивации. К этим же типам металлов относятся и основные радионуклиды, определяющие биологическую опасность техногенных вод, – продукты деления ядерного топлива ^{90}Sr и $^{134,137}Cs$, активированные продукты коррозии ^{54}Mn и ^{60}Co, присутствующие в несоизмеримо меньших количествах, чем их химические аналоги.

Методы очистки растворов осаждением или коагуляцией с последующей фильтрацией, не позволяют снизить концентрации ионов цветных металлов и, следовательно, их радиоактивных аналогов, до требуемых норм качества сточных вод или технологических растворов. Кроме того, внесение избытка реагентов-осадителей в ряде случаев отрицательно сказывается на качестве технологических потоков. Поэтому, для достижения требуемых нормативных показателей следует рассчитывать ступенчатые схемы, включающие в свой состав сорбенты, способные проявлять высокую групповую селективность к химическим аналогам. В частности, введение таких материалов в систему переработки ЖРО, позволит существенно повысить степень очистки от радионуклидов $^{134,137}Cs$ на сорбентах с активным слоем из смешанных ферроцианидов калия и никеля [220].

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения катионов металлов аморфным TiPSi и установления возможного механизма процесса сорбции были получены изотермы сорбции двухзарядных ионов металлов, практически всегда присутствующих в составе ЖРО – катионов солей жесткости (Mg^{2+},Ca^{2+}), а также Mn^{2+} и Zn^{2+} [259]. Характерный вид изотерм обмена Na^{+}-Me^{2+} приведен на рисунке 5.8. Для катионов щелочноземельных металлов, в первую очередь – Mg^{2+}, наиболее вероятным является протекание процесса сорбции по чисто ионообменному механизму на фосфорнокислотных группах.

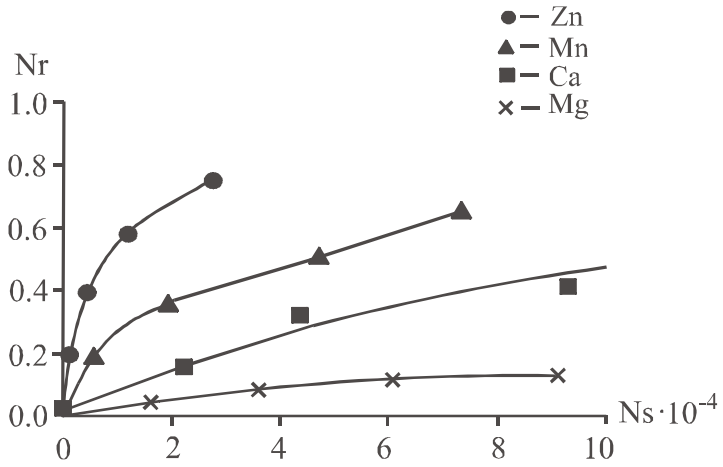


Рисунок 5.8 – Изотермы обмена Na^+ - Me^{2+} в хлоридных растворах

Формирование связанных форм, по своей сути аналогов малорастворимых соединений, обязано находить свое отражение в характере изотерм обмена. Для выявления этих особенностей воспользовались следующим приемом.

Уравнение закона действующих масс в шкале эквивалентных концентраций для бинарного обмена 1-2 ионов можно записать в следующей форме:

$$\frac{N_r^{1/2}}{N_{ro} - N_r} = K_p \frac{N_s^{1/2}}{N_{so} - N_s} \qquad (5.1)$$

где: N – концентрация поглощаемого иона, мг-экв/г; символы r и s относятся к фазе ионита и раствора, соответственно;

N_{ro}; N_{so} – суммарное количество обменивающихся ионов в сорбенте и растворе, соответственно.

Во всех рассматриваемых случаях можно записать, что $N_s << N_o$. Это позволяет с достаточной для обработки результатов точностью принять

$$\frac{N_s^{1/2}}{N_{so} - N_s} = \frac{N_s^{1/2}}{N_{so}} \qquad (5.2)$$

Тогда при постоянной ионной силе раствора

$$\frac{N_{ro}}{N_r^{1/2}} = 1 + \frac{1}{K_p} \cdot \frac{N_{so}}{N_s^{1/2}}$$

$$\frac{1}{N_r^{1/2}} = \frac{1}{N_{ro}}\left(1 + \frac{1}{K_p} \cdot \frac{N_{so}}{N_s^{1/2}}\right) = \frac{1}{N_{ro}} \cdot \frac{N_{so} + K_p \cdot N_s^{1/2}}{K_p \cdot N_s^{1/2}} \qquad (5.3)$$

$$\frac{1}{N_r^{1/2}} = \frac{1}{N_{ro}} \cdot \frac{1 + \left(K_p / N_{so}\right) \cdot N_s^{1/2}}{\left(K_p / N_{so}\right) \cdot N_s^{1/2}} = \frac{1}{N_{ro}} \cdot \frac{1 + k \cdot N_s^{1/2}}{k \cdot N_s^{1/2}}$$

Переходя к традиционной форме, получаем:

$$N_r^{1/2} = N_{ro} \frac{k \cdot N_s^{1/2}}{1 + k \cdot N_s^{1/2}} \qquad (5.4)$$

Следовательно, при независимости коэффициента равновесия K_p от ионного состава твердой фазы изотерма сорбции должна описываться уравнением, аналогичным по форме уравнению Лэнгмюра, но учитывающим разность зарядов обменивающихся ионов, так как

$$\sqrt{N} = N^{1/z_в - 1/z_п} \qquad (5.5)$$

где $z_{п,в}$ – заряды поглощаемого и вытесняемого ионов

На рисунке 5.9 приведены экспериментальные данные в координатах спрямления уравнения 5.4. Параметры уравнений для исследованных пар ионов приведены в таблице 5.6.

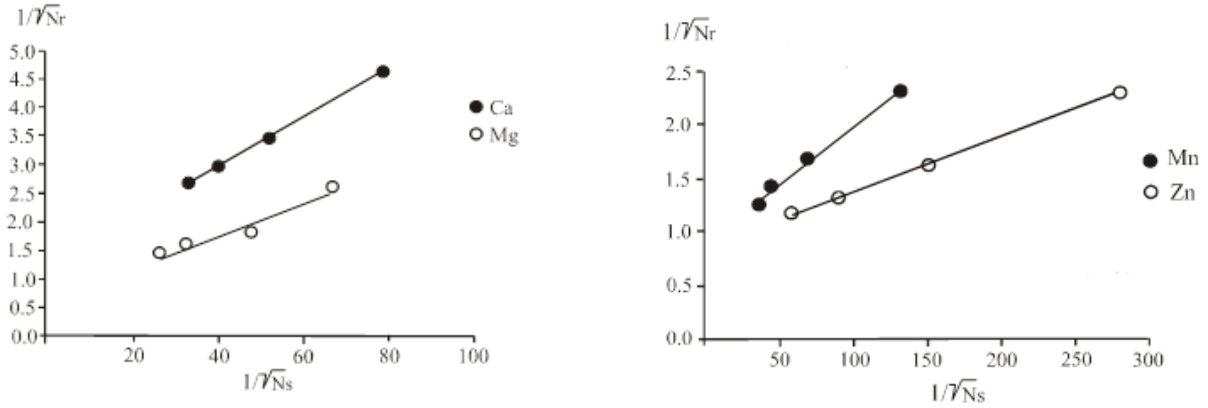


Рисунок 5.9 – Экспериментальные данные в координатах спрямления уравнения 5.4

Таблица 5.6 – Значения константы равновесия, полученные из данных изотерм

Сорбирующиеся ионы	$N_{го}$, мг-экв/г	$k(K_р)$
Mg^{2+}	1.28	22
Ca^{2+}	0.91	29
Mn^{2+}	1.06	89
Zn^{2+}	1.09	169

Как следует из представленных данных, полученное уравнение с достаточной степенью надежности описывает экспериментальные данные всех исследованных систем (коэффициент корреляции соответствует 0.96-0.99). Такое сорбционное поведение катионов с зарядом 2^+ может быть обусловлено связыванием их основной массы в фазе ионита в жесткий поверхностный комплекс регулярного состава, активность которого незначительно зависит от аналитического состава фазы сорбента. Это условие в общем случае может быть обеспечено только при малых изменениях равновесных концентраций ионов поглощаемых металлов в фазе ионита и воды в гидратных оболочках взаимодействующих ионов в процессе сорбции. Формированию регулярных форм «внутреннего» соединения способствует высокая концентрация ионогенных групп и жесткая структура матрицы сорбента, что в первую очередь и отличает их от ионообменных смол со свойственным им изменением объема при изменении ионной формы. Очевидно, что это свойство органических ионитов, обусловленное изменением количества воды в сорбенте, приводит к изменению межионных расстояний, определяющих набор форм существования соединений в фазе сорбента, следовательно – зависимость коэффициентов активности сорбированных ионов и коэффициента равновесия от ионного состава.

По значению коэффициента равновесия исследованные ионы располагаются в следующий ряд селективности: $Mg^{2+}<Ca^{2+}<Mn^{2+}< Zn^{2}$

Значения $N_{го}$, по своей сути характеризующего количество активных центров сорбента, изменяются в ряду, обратном ряду ионных радиусов сорбируемых ионов [260].

5.1.3. Эксплуатационные особенности опытных образцов фосфата титана и композиционного сорбента на его основе в процессах очистки ЖРО

Существующие и разрабатываемые схемы переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) могут быть разделены на две основные группы:

- «уплотнительные», обеспечивающие только сокращение объема находящихся на временном контролируемом хранении растворов за счет различных физико-химических методов концентрирования;

- «разделительные», обеспечивающие отделение биологически опасных компонентов от обрабатываемого раствора в виде самостоятельной фазы.

Вне зависимости от принятого подхода, ионообменные операции в технологических схемах являются неотъемлемой частью. В первом случае эти операции рассматриваются как вспомогательные, обеспечивающие нормативно закрепленное качество отводимой в открытую гидрографическую сеть или возвращаемой в технологический цикл производственного объекта воды. Во втором случае сорбенты являются базовыми элементами, обеспечивающими наряду с очисткой ЖРО возможность «вечной» изоляции биологически опасных веществ в предписываемой нормативными документами форме. Однократное использование сорбента отвечает сложившимся к настоящему времени взглядам на обеспечения максимальной безопасности процесса переработки ЖРО.

Безопасность изоляции отработанных сорбентов как вторичных РАО может быть обеспечена только неизменностью основных физико-химических свойств отработанных материалов при долговременном воздействии температуры ионизирующего излучения, определяемой поглощением энергии радиоактивного распада. С точки зрения устойчивости к этим факторам неорганические ионообменные сорбенты находятся вне конкуренции.

Спецификой организации систем очистки ЖРО является необходимость выделения компонентов, концентрация которых составляет исчезающе малую величину. Для наиболее распространенных радионуклидов ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{90}Sr удельные массы составляют $2.07 \cdot 10^{-14}$, $3.12 \cdot 10^{-13}$, $2.38 \cdot 10^{-14}$,

$1.92 \cdot 10^{-13}$ г/Бк, соответственно. Таким образом, даже для среднеактивных ЖРО с удельной активностью порядка 1 МБк/дм^3 молярная концентрация радионуклидов не превышает $5 \cdot 10^{-15}$ М, то есть значительно ниже концентрации примесей, таких как натрий, катионы солей жесткости и цветных металлов. Это привело к развитию в сорбционной очистке ЖРО двух направлений: водоподготовительного, предполагающего практически полную деминерализацию очищаемого потока и вследствие этого пригодных для переработки растворов с невысоким (не более 1 г/дм) солесодержанием и гидрометаллургического, допускающего возможность селективного выделения биологически опасных компонентов. Следует отметить, что последнее направление определяется возможностью совместного выделения радионуклидов с их химическими аналогами, которые присутствуя уже в незначительных количествах способны конкурировать за сорбционные места с находящимися в индикаторных количествах радионуклидами. Это означает, что ионообменные материалы должны обладать в первую очередь групповой селективностью.

Эксплуатационные характеристики TiPSi исследовались на реальных отходах низкого уровня активности в динамических условиях. Для работы использовались полипропиленовые фильтровальные колоны диаметром 30 мм. Питание технологическим раствором осуществлялось регулируемым поршневым насос-дозатором с расходом до 25 дм^3/час и максимальным рабочим давлением до 0.5 МПа. Сглаживание пульсаций обеспечивал ресивер объемом 3.0 дм^3. Контроль перепада давления на фильтрующей загрузке проводился манометрами второго класса точности. Контроль содержания компонентов раствора проводился по штатным аттестованным методикам.

Гранулирование сорбента для упрощения его эксплуатации ведет к уменьшению сорбционной емкости отдельного фильтра за счет большей порозности фильтрующего слоя. При условии изоляции отработанных сорбентов внутри фильтровального оборудования (фильтр-контейнера или фильтр-патрона) это приведет к увеличению удельной стоимости захоронения собственно радионуклидов. Однократное использование фильтра позволяет применять относительно дешевые порошковые материалы. Очевидно, что эти материалы обладают большим гидравлическим сопротивлением, чем гранулированные, что вносит свои особенности в условия эксплуатации. На рисунке 5.10 приведены данные по

влиянию скорости потока на удельный перепад давления на фильтрах, загруженных промышленными образцами гранулированного и порошкового сорбента.

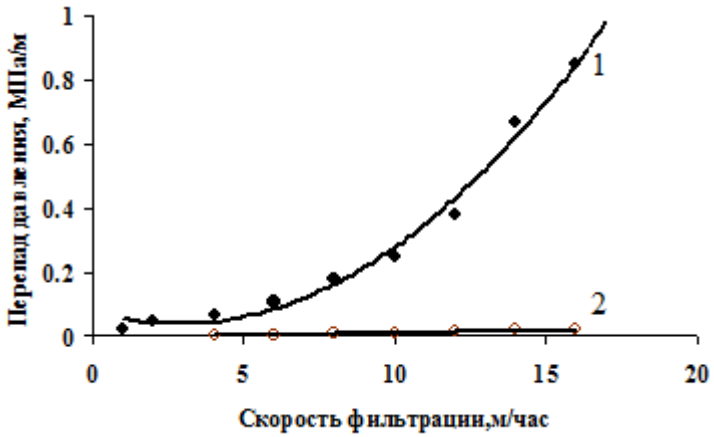


Рисунок 5.10 – Зависимость перепада давления на фильтрующем слое от скорости фильтрации на мелкодисперсном (1) и гранулированном (2) сорбентах

Для гранулированного образца увеличение скорости потока, как и ожидалось, не приводит к значимому изменению перепада давления на фильтрующем слое, в то время как для мелкодисперсного отмечено возрастание гидравлического сопротивления слоя пропорциональное квадрату скорости потока. В технологически приемлемом диапазоне скоростей фильтрации 10-15 м/час удельный перепад давления на слое порошковых материалов не превышает допустимого для насосного и корпусного оборудования как общетехнологического назначения, так и специально разработанного для очистки ЖРО фильтр-контейнера, предназначенного для эксплуатации при давлении до 0.6 МПа. Кроме того, процессы высоконапорной фильтрации при рабочем давлении до 5-10 МПа, в первую очередь – гиперфильтрации, уже достаточно широко внедряются как в технологию очистки воды, так и переработки жидких отходов, в том числе – радиоактивных [261-262]. Это позволяет предположить, что сколь либо значимые препятствия для использования мелкодисперсных материалов в настоящее время уже отсутствуют.

На рисунке 5.11 приведен характерный вид изменения удельной активности фильтрата по ^{60}Co. Существенным различием в поведении порошкового и гранулированного образцов является наличие у последнего нисходящей ветви, всегда предшествовавшей выходу на стационарный режим. Наиболее вероятной причиной этого является «зарядка» слоя ионами макрокомпонентов – щелочных и легких щелочноземельных металлов.

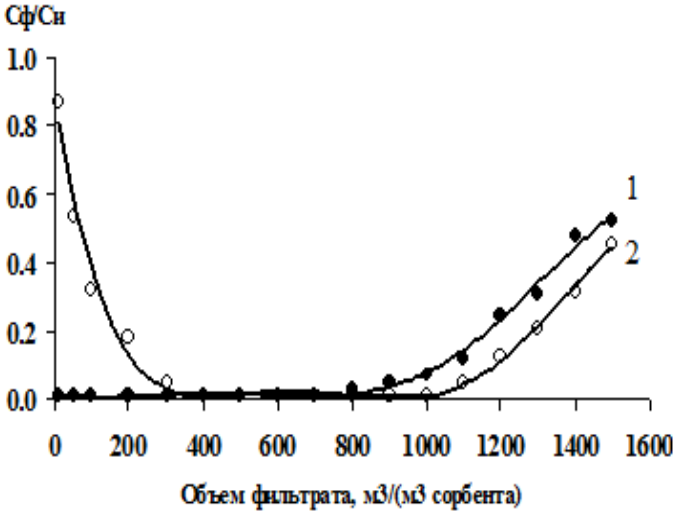


Рисунок 5.11 – Изменение удельной активности фильтрата по ^{60}Co в процессе работы мелкодисперсного (1) и гранулированного (2) сорбентов. Высота слоя сорбента – 0.3 м; скорость фильтрации – 5 м/час; солесодержание ЖРО – 12 г/дм^3

Рассматриваемые материалы относятся к слабокислотным катионитам, функциональные группы которых находится в протонированной форме. Концентрация способных к обмену ионов водорода в свежем слое фильтрующей загрузке определяется только диссоциацией ионогенных групп:

$$R^-H^+ \leftrightarrow R^- + H^+ \qquad (5.7)$$

Из уравнения закона действующих масс этого процесса следует

$$K_д = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]} = \frac{[H^+]^2}{[RH]}$$
$$[H^+] = \sqrt{K_д [RH]} \approx \sqrt{K_д E_{полн}} \qquad (5.8),$$

где $К_д$ – константа диссоциации групп; $Е_{полн}$ – полная обменная емкость сорбента. Надстрочный символ указывает на фазу сорбента.

Общее количество способных к обмену ионов водорода N_H

$$N_H = E_{полн} \cdot M_{загр} \qquad (5.9),$$

где $М_{загр}$ – масса загруженного в фильтр сорбента.

Условие эффективной очистки раствора может быть представлено следующими соотношениями:

$$N_H > V\sum_i z_i [Me_i^{z+}]$$
$$E_{полн} > \frac{V}{M}\sum_i z_i [Me_i^{z+}] = \frac{V}{V_{фз} \cdot d_{нас}} \sum_i z_i [Me_i^{z+}] \qquad (5.10),$$

где V – расход поступающего на фильтр технологического раствора; $V_{фз}$ – объем фильтрующей загрузки; $d_{нас}$ – насыпная плотность сорбента.

Расчет показывает, что при считающихся практически приемлемыми, удельных нагрузках ($V/V_{фз}$ ~5-10) на гранулированный сорбент, для слабокислотных катионитов, рК ионогенных групп которых лежит в интервале 4-6, эффективная очистка технологического раствора в начальной стадии процесса может быть достигнута только при солесодержании раствора, не превышающим 0.1 г/дм^3, что практически не встречается в реальных условиях. При более высоком солесодержании технологического раствора первыми в фазу ионита переходят преимущественно макрокомпоненты, значительное превалирование концентрации которых обеспечивает и большую скорость перехода в фазу сорбента и, следовательно, конкурентные преимущества в борьбе за сорбционные центры.

Накопление ионов s-металлов в фазе сорбента приводит к повышению концентрации диссоциированных функциональных групп, уже способных образовывать комплексные формы с ионами d-металлов [263]

$$zR^- + Me^{z+} \leftrightarrow R_zMe \qquad (5.11),$$

Этот процесс приводит к уменьшению равновесной концентрации ионов d-металлов $[Me^{z+}]$ в фазе сорбента

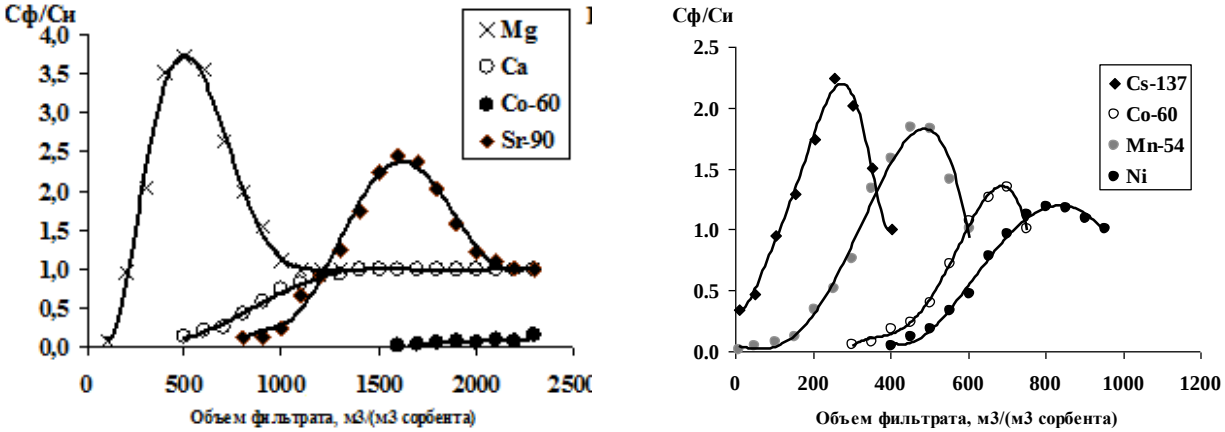
$$\left[\overline{Me^{z+}}\right] = \frac{1}{K_{уст}} \cdot \frac{\left[R_zMe\right]}{\left[R^-\right]^z} \approx \frac{1}{K_{уст}} \cdot \frac{\left[\overline{Me^{z+}}\right]_{общ}}{\left[\overline{Me_s}\right]^z} \qquad (5.12),$$

где $[Me^{z+}]_{общ}$, $[Me_s]$ – аналитическая концентрация ионов d- и s- металла в фазе сорбента, соответственно; $K_{уст}$ – константа устойчивости комплексной формы в фазе ионита. Надстрочная черта указывает на фазу ионита.

Таким образом, формирование фронта сорбции должно являться общим свойством протонированных форм неорганических катионитов. Для гранулированного образца этот эффект более ярко выражен, чем для порошкового образца, вероятно из-за меньшей плотности упаковки сорбента в корпусе фильтра.

Порошковые материалы с их практически неидентифицируемым временем зарядки слоя представляются более универсальными ионитами, применение которых требует незначительных изменений в конструкции дренажно-распределительных устройств. Различия в константах устойчивости комплексных форм ионов различных металлов в фазе сорбента

формируют порядок их проявления в фильтрате (рисунок 5.12). Не способные к образованию прочных комплексов ионы s-металлов практически мгновенно проявляются в фильтрате.



а б

Рисунок 5.12 – Изменение концентрации фильтрата по компонентам ЖРО в процессе работы порошкового сорбента. Высота слоя сорбента – 0.2 м; скорость фильтрации – 5м/час; солесодержание ЖРО –3 (а) и 150 (б) г/дм^3

Появление конкретного иона в растворе сопровождается характеристическим пиком со значением концентрации, значительно превышающей его концентрацию в исходном растворе. Такое поведение характерно для фронтальной хроматографии, обусловленной первоначальным накоплением всех сорбируемых компонентов с последующим вытеснением слабосвязанных с функциональными группами соединений более прочными. Поэтому, совпадение порядка проявления радионуклидов и ионов цветных металлов с рядом Ирвинга-Вильямса [264] закономерно.

Проявление характеристического пика ионов никеля может быть обусловлено его десорбцией ионами железа(III), которое всегда присутствует в ЖРО как продукт коррозии конструкционных материалов. Специфичность же фосфорнокислотных ионитов к катионам трехвалентных металлов хорошо известна. Вероятно, что именно это обстоятельство и не позволило во всех случаях зафиксировать в фильтрате ^{90}Y, всегда присутствующего в ЖРО как продукт распада ^{90}Sr.

Тот факт, что ионы-«вытеснители» радионуклидов находятся в макроколичествах по отношению к радионуклидам, означает весьма высокую вероятность возникновения «залпового» выхода из фильтра сорбированных радиоактивных веществ. Единственным реальным способом предотвращения таких крайне нежелательных эффектов является предварительное удаление из поступающего на дезактивацию технологического раствора ионов трехвалентных металлов и меди с помощью регенерируемого фильтра, заполненного гранулированным TiPSi.

Движущей силой процесса сорбции является разность между текущими концентрациями радионуклидов в сосуществующих фазах и равновесными значениями, соответствующими желательной активности в растворе. Взаимосвязь между равновесными концентрациями обменивающихся ионов в сосуществующих фазах обычно выражают коэффициентом селективности (концентрационной константой обмена)

$$\frac{\overline{N}^{1/z}}{1-\overline{N}} = K_N * \frac{N^{1/z}}{1-N} * \left(\frac{\sum_i \overline{C}}{\sum_i C} \right)^{1-1/z} \qquad (5.13)$$

где N – ионная доля поглощаемого компонента; C – концентрация обменивающихся форм катионов, М.

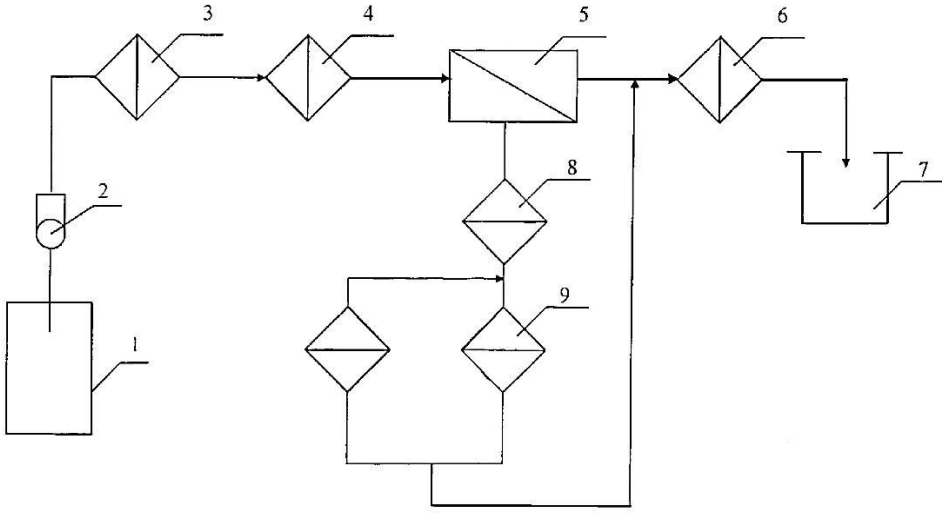
Так как концентрация радионуклидов в ЖРО всегда значительно ниже концентрации ионов других катионов, в первую очередь – s-элементов, то есть $1\text{-}N_s \approx 1$, справедлива следующая его приближенная форма:

$$\overline{N}^{1/z} = K_N \cdot N^{1/z} \cdot \left(\frac{\overline{C}_{общ}}{C_{об}} \right)^{1-1/z} \qquad (5.14)$$

При переработке ЖРО показатель N имеет смысл удельной массовой активности растворенных солей по определенному радионуклиду. Так как это уравнение справедливо для всех участвующих в процессе ионов, при фиксированном значении pH, увеличение концентрации солей в поступающем на очистку растворе, означающее снижение ионной доли протонов, приведет к возрастанию концентрации катионов металлов в фазе ионита. Это ускоряет переход фильтра в стационарный режим работы по очистке от радионуклидов. С другой стороны, переработка ЖРО низкого и среднего уровня активности означает фиксацию максимальной концентрации радионуклидов в растворе. Повышение солесодержания в таких отходах

эквивалентно снижению ионной доли извлекаемого компонента и предельно достижимой обменной емкости сорбента, что хорошо иллюстрируется приведенными в таблице 5.6 данными. Однако, на практике (рисунок 5.12) выделение радионуклидов коррозионного происхождения ^{54}Mn, ^{60}Co происходит достаточно эффективно и при высоких значениях концентраций электролита, что может быть связано с фиксацией ионов цветных металлов в фазе сорбента преимущественно в виде малодиссоциированных комплексных форм. Перераспределение ионов между различными формами в сорбенте приводит к уменьшению доли ионной формы сорбируемых ионов по отношению к равновесному значению, способствуя увеличению динамической обменной емкости по сравнению с ионами s-металлов. Именно это обстоятельство делает неорганические фосфорнокислотные катиониты достаточно универсальными материалами для организации очистки ЖРО нерегулярного состава.

НПО «ЭКОАТОМ» занимается переработкой ЖРО на объектах Минобороны и Минатома РФ. Известно, что такие технологические растворы характеризуются сложным составом, что предполагает многоступенчатую систему очистки, один из вариантов которой представлен на рисунке 5.13.



1 – сборник ЖРО; 2 – насос; 3 – предварительный угольный фильтр; 4 – контрольный угольный фильтр; 5 – блок обратного осмоса; 6 – ионообменный фильтр; 7 – сборник очищенной воды; 8 – фильтр очистки от Cs^{+}; 9 – фильтр очистки от Sr^{2+}

Рисунок 5.13 – Принципиальная схема очистки ЖРО НПО «ЭКОАТОМ»

Процесс очистки осуществляется следующим образом. Загрязнённая вода из накопительной ёмкости (1) насосом (2) подаётся на угольные фильтры (3,4), где очищается от нефтепродуктов и взвесей, после чего поступает в блок обратного осмоса (5), с помощью которого очищается примерно 30% (от общего объёма) воды. Последняя проходит через ионообменный фильтр (6) и собирается в буферной ёмкости (7). В оставшейся после осмоса воде концентрируются примеси, и она поступает на очистку от изотопов цезия, которая происходит на фильтре (8) с селективным сорбентом марки Т-35. Далее вода направляется на очистку от изотопов стронция (9), после чего проходит контрольную очистку на ионообменном фильтре (6) и поступает в буферную ёмкость.

На сегодняшний день проблема вывода радионуклидов цезия из технологических ЖРО считается решенной и актуальной задачей является поиск селективных материалов по отношению к изотопам стронция. Гранулированный сорбент TiP загружался в патронный фильтр установки по очистке ЖРО на стадии удаления изотопов Sr-90.

Испытания проводились на реальных ЖРО ВМФ РФ, находящихся на временном хранении в емкостях ТНТ-12. Средняя нагрузка на фильтр составляла 5м^3 ЖРО/(м^3 ионита·час). При проведении испытаний по очистке ЖРО с объемной активностью 1.7х10^5 Бк/л, и солесодержании порядка 10 г/л было использовано 30 кг сорбента, загрузка одного фильтра составляла 12 л. Скорость пропускания раствора 14 л/час. В ходе проведения испытаний было очищено 28 м^3 раствора. Активность Sr-90 на входе составляла 2500 Бк/л, на выходе - 90 Бк/л. Одновременно со стронцием проходила очистка раствора от Y-90, активность которого на входе составляла 600 Бк/л, на выходе - 90 Бк/л. Испытания показали, что данный сорбент имеет удовлетворительные характеристики и может использоваться для очистки жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов стронция (Приложение 1).

Для малогабаритных транспортируемых установок нормализация состава ЖРО должна осуществляться по ходу процесса. Это означает, что процесс ионообменной очистки начинается непосредственно с запуска системы. Такая комбинированная система «непрерывный мембранный ионный обмен - селективный ионный обмен», в которой система непрерывного ионирования встроена в ионообменный фильтр, была проверена также на растворах ЖРО ВМФ РФ. Полученные при проведении

испытаний данные показывают, что в переходном режиме работы аппарата непрерывного ионного обмена протекал процесс частичного обессоливания. После выхода аппаратов непрерывного ионного обмена на рабочий режим значения коэффициентов очистки для радионуклидов превышало 100, а удельная активность фильтрата по радионуклидам ^{90}Sr -^{90}Yбыла близка к пределу определения использованной радиометрической аппаратуры. Результаты испытаний по очистке 150 $м^3/м^3$ сорбента показывают, что при правильной организации системы дезактивации сложных по составу ЖРО возможно использование ионитов на основе фосфата титана (Приложение 2).

Ещё одним объектом для испытаний лабораторных образцов TiPSi сорбента были ЖРО предприятия ФГУП «Атомфлот». Основными источниками образования первичных РАО являются атомные суда, суда атомного технологического обслуживания (АТО) и ФГУП «Атомфлот». ЖРО, поступающие на переработку, относятся к низкоактивным отходам и образуются в результате следующих технологических операций: перезагрузка ионообменных материалов I контура; перезагрузка ядерного топлива с последующей промывкой реактора; операции по хранению ОЯТ и по обращению с ним; дезактивация оборудования и помещений; бытовые воды спецканализации, образующиеся при санитарной обработке персонала и спецодежды. Количество ЖРО, подлежащее приему и переработке, при полной загрузке пункта хранения (ПХ) составляет 1000 $м^3$/год.

Оборудование переработки ПХ ЖРО предназначено для очистки вод двухстадийной сорбцией растворенных радионуклидов (РН) на неорганических сорбентах. Как правило, сорбционной очистке предшествует стадия водоподготовки, которая включает в себя осаждение твердой фазы (в т.ч. соосаждение РН при коагуляции нефильтруемой взвеси), отстаивание, фильтрация, а так же извлечение нефтепродуктов, умягчение воды для многосолевых вод. ЖРО после предочистки подаются на колонны с неорганическим сорбентом марки НЖС и ЦМП с расходом около 0.5 $м^3$/час. На первой (основной) стадии сорбционной очистки происходит снижение концентрации Cs-137 и Sr-90, дающих основной вклад в удельную активность исходных ЖРО до значений порядка 10^{-8} Ки/л. В зависимости от выработанного ресурса и состава вод количество колонн может варьироваться. Сорбция осуществляется в циклическом режиме, после выхода на режим производится переключение на II стадию очистки, где

производится доочистка вод до нормативного содержания РН, накопления очищенных вод в контрольном баке и их слив. При неудовлетворительном качестве очистки по результатам анализа проб на протоке производится подключение дополнительной колонны с сорбентом или замена одной из загрузок.

Нарастающее ужесточение требований и нормативов по обеспечению радиационной безопасности при обращении с РАО, а также повышение экономической эффективности переработки ЖРО (уменьшение трудо- и материальных затрат) поставили перед предприятием острую задачу поиска новых эффективных сорбционных материалов для извлечения радиоактивных элементов из растворов различного состава. К основным требованиям, предъявляемым к новым сорбционным материалам относятся: высокая эффективность извлечения РН; селективность по отношению к РН (главным образом к долгоживущим радиоизотопам Cs и Sr); их химическая, механическая и радиационная устойчивость, а также доступность и невысокая стоимость материала. Предварительные испытания гранулированного TiPSi показали перспективность его использования в технологии переработки ЖРО на ФГУП «Атомфлот» (Приложение 3).

Испытания проводились на модельных растворах, имитирующих дезактивирующие растворы (солевые растворы, фоновый раствор хлорид натрия) и воды бассейнов хранения отработанного ядерного топлива (низкосолевые растворы). Состав растворов приведен в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Состав модельных ЖРО ФГУП «Атомфлот»

Показатели	Дезактивирующие растворы	Вода бассейнов хранения ОЯТ
Сухой остаток, г/л	3.4	0.4-0.5
Оксалат-ион, г/л	0.1	-
Трилон Б, мг/л	80	-
ПАВ анионоактивные, мг/л	4.5	-
pH	8.3-8.8	8.4
Cs-137, кБк/кг, средний	12	11
Sr-90, кБк/кг, средний	4	4

Скорость пропускания раствора составляла 3-5 кол.об/час. Измерения активности фильтрата после сорбции Cs-137 проводились гаммаспектрометрическим методом на анализаторе с полупроводниковым детектором, Sr-90 – радиохимическим определением с радиометрическим окончанием. В результате проведения испытаний было очищено 12000 колоночных объемов вод бассейнов хранения ОЯТ и 10000 колоночных объемов солевых вод, при этом полная обменная емкость сорбента достигнута не была. Коэффициенты очистки солевых растворов от радиоизотопов стронция составили 200 при очистке до 4000 колоночных объемов. При очистке малосолевых растворов коэффициент очистки за одну ступень составил 300 при очистке до 7000 колоночных объемов. Доочистка растворов на второй стадии позволит достичь требуемых значений ПДК по радиоизотопам. Видимого разрушения сорбента и повышения гидравлического сопротивления материала при проведении испытаний отмечено не было. Испытания показали удовлетворительную степень очистки даже для сложных по составу дезактивирующих растворов (Приложение 4).

Также была испытана средняя проба гранулированного TiPSi сорбента, полученного в опытно-промышленных условиях на реальных ЖРО, поступающих на переработку в ФГУП «Атомфлот» (Приложение 5). Растворы ЖРО представляли собой дренажные контурные воды судов АТО. В ходе испытаний по их дезактивации было переработано 2000 колоночных объемов раствора с pH 7.9, солесодержанием 2 г/л и удельной радиоактивностью $1.8\text{-}3.9\cdot10^{3}$ Бк/кг. Коэффициенты очистки от Cs^{137} и Sr^{90} составили 353 и 100 соответственно. В ходе испытаний полная обменная емкость по названным радионуклидам достигнута не была. Сорбционный материал показал высокую химическую и механическую стойкость. Также очистке подвергались воды спецпрачечной (таблица 5.8).

Отличительной особенностью таких технологических стоков является повышенное содержание механических взвесей, склонных к образованию псевдоколлоидных и коллоидных растворов, что вызывает серьезные трудности их утилизации. Ни один из применяемых на предприятии сорбентов не очищает ЖРО указанного состава от радиоизотопов стронция.

Таблица 5.8 – Состав реальных вод ЖРО ФГУП «Атомфлот»

Показатели	Воды спецпрачечной	Дезактивирующие растворы
Сухой остаток, г/л	1.2	0.6
Перманганатная окисляемость, мг O_2/л	14	9.5
ПАВ анионоактивные, в пересчете на додецилсульфонат, мг/л	4.5	0.1
pH	9.2	7.6
Cs-137, кБк/кг, средний	11	15
Sr-90, кБк/кг, средний	10	4

При использовании TiPSi коэффициент очистки от Sr^{90} составил для вод спецпрачечной 200, для дезактивирующих растворов – 100. Видимого разрушения сорбента и повышения гидравлического сопротивления материала при проведении испытаний отмечено не было. Удовлетворительные сорбционные характеристики гранулированного TiPSi позволили провести опытно-промышленые испытания по очистке ЖРО ФГУП «Атомфлот».

Испытания сорбента проведены и на ЖРО кубовых остатков выпарных аппаратов АЭС. После их переработки в хранилища ЖРО поступают растворы с солесодержанием до 350 г/л по нитрату натрия и суммарной активностью 10^{-5} Ки/л. Радиоизотопы цезия составляют 93% активности, оставшаяся часть – изотопы Co^{60} и Mn^{54}. Вместе с тем в таких растворах всегда присутствуют ионы поливалентных металлов, и их концентрация в зависимости от принятого режима дезактивации может значительно превосходить концентрацию радионуклидов. Кроме того, отличительной особенностью таких растворов является достаточно высокая концентрация ионов никеля. Прямая очистка такого рода отходов с использованием сильнодиссоциирующих иониов типа сульфокатионитов оказалась нереализуемой из-за высокого солевого фона. Поэтому одной из стадий очистки ЖРО АЭС является выведение из технологических растворов ионов переходных металлов - в первую очередь ионов никеля изоморфных с кобальтом. Лабораторные испытания показали, что TiPSi сорбент высокоселективен по отношению к ионам никеля даже при высоком солевом фоне (таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Сорбционная способность TiPSi по отношению к катиону Ni^{2+}. (Исходная концентрация Ni^{2+} в растворе 40 мг/л, загрузка колонки 10 г сорбента)

Количество пропущенного раствора, л	концентрация ионов Ni^{2+} в фильтрате, мг/л		
	C_{NaNO3}=10 г/л	C_{NaNO3}=50 г/л	C_{NaNO3}=100г/л
1	<0.005	0.012	0.045
5	<0.005	0.013	0.052
10	<0.005	0.013	0.052
20	<0.005	0.015	0.56

Это послужило основанием для использования TiPSi в качестве фильтрующей загрузки на демонстрационной установке по переработке ЖРО Ленинградской АЭС. Испытания образца сорбента при комплексной технологии переработки радиоактивных концентратов АЭС показали, что при стартовой концентрации по ионам никеля 40 мг/л и удельной нагрузке 10 $м^3/м^3$ ионита в час, ресурс работы материала превосходит 200 объемов загрузки фильтра. Процесс сопровождался сорбцией изотопов кобальта и марганца, в фильтрате на выходе установки определялся практически только кобальт-60, с удельной активностью 10^{-9} Ки/л (стартовая концентрация по Co-10^{-6} Ки/л), концентрация марганца была ниже предела обнаружения (приложение 6).

Таким образом, проведенные испытания показали, что новый сорбционный материал может успешно использоваться в процессах глубокой дезактивации растворов ЖРО от радиоактивных элементов, а также в качестве предфильтра для удаления катионов жесткости и наведенных продуктов коррозии конструкционных материалов.

5.2. Использование фосфата титана и кремнийсодержащей композиции на его основе для очистки от катионов тяжелых и цветных металлов

Предприятия цветной металлургии, имеющие гидрометаллургические и электрохимические производства, являются источниками жидких стоков, содержащих значительное количество тяжелых цветных металлов. Вредные химические элементы, попадая в водоемы, ухудшают их санитарное

состояние и вызывают необходимость специальной очистки воды перед ее дальнейшим использованием. Традиционные методы очистки воды, такие как осаждение, отстаивание, коагуляция не позволяют снизить концентрации ионов тяжелых металлов до ПДК, что требует введения в комплексную технологическую схему водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки сточных вод, позволяя добиться нормативных показателей без внесения дополнительного количества реагентов. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что более 70 природных и синтетических сорбентов можно использовать для удаления металлов из водных сред [265]. При использовании природных сорбентов не всегда удается получить воспроизводимые результаты, что обусловлено нестабильным химическим и гранулометрическим составом таких материалов. Использование синтетических сорбентов дает более надежные результаты по очистке стоков, и позволяет увеличить срок эксплуатации за счёт возможности их регенерации и утилизации. Наиболее перспективными ионитами для удаления ионов тяжелых металлов являются материалы, содержащие комплексообразующие функциональные группы, способные не только ионизировать, но и проявлять электродонорные свойства. При контакте таких ионитов с ионами переходных металлов, имеющих вакантные орбитали, сорбция происходит за счет донорно-акцепторного (координационного) взаимодействия. К комплексообразующим группам относятся триокарбаматы, тиоловые [266], аминофосфоновые группы [267-268], фосфатные [256].

Отличительной особенностью функциональных групп фосфорнокислотных катионитов является наличие кислотных группировок и фосфорильного кислорода. Следует отметить, что природа этих центров различна: фосфорильный кислород обладает неподеленными электронными парами и может вступать во взаимодействие с ионами и молекулами, имеющими вакантные орбитали, по типу координационного взаимодействия. Протоны фосфатных остатков в результате диссоциации способны к ионному обмену. В реальных процессах при сорбции ионов металлов ионитами сравнительно редко осуществляется чисто ионное или координационное взаимодействие, чаще всего реализуется промежуточная связь с неравным обобществлением электронов [269]. Чем больше ковалентность связи О-Ме, тем прочнее образующийся комплекс и тем сильнее металл удерживается ионитом.

5.2.1. Физико-химическое изучение ионообменных свойств кремнийсодержащего фосфата титана по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов

Изучено сорбционное поведение по отношению к ионам цветных металлов (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Потенциометрическое титрование TiPSi состава $Ti(OH)_{1.2}(H_2PO_4)_{0.2}(HPO_4)_{1.3}\cdot 0.2SiO_2\cdot 2.5H_2O$ в 0.1М растворе KCl при различных температурах проводили при термостатировании в ячейке закрытого типа. В каждом эксперименте 25 мл электролита и 0.1 г TiPSi помещали в ячейку и при постоянном перемешивании проводили титрование 0.01N KOH в присутствии или отсутствии (холостой опыт) ионов цветных металлов. После каждого добавления щелочи суспензию выдерживали до состояния равновесия, при котором регистрируемое изменение pH составляло менее 0.01ед./мин. На рисунке 5.14 приведены кривые титрования TiPSi в 0.1 N KCl. Очевидно, что с увеличением количества вводимой щелочи pH суспензии плавно растет. Кривые титрования не имеют четко выраженных ступеней, что свидетельствует о непрерывной диссоциации функциональных групп, что характерно для слабокислотных ионитов. В присутствии металлов наблюдается смещение кривых титрования в область более низких значений pH по сравнению с холостым опытом. При этом наибольшее отклонение кривой наблюдается при титровании в присутствии ионов Cu^{2+}, наименьшее – в присутствии ионов Co^{2+}. Согласно полученным данным, ряд сорбционной активности TiPSi по отношению к выбранным ионам можно представить в следующем виде: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$.

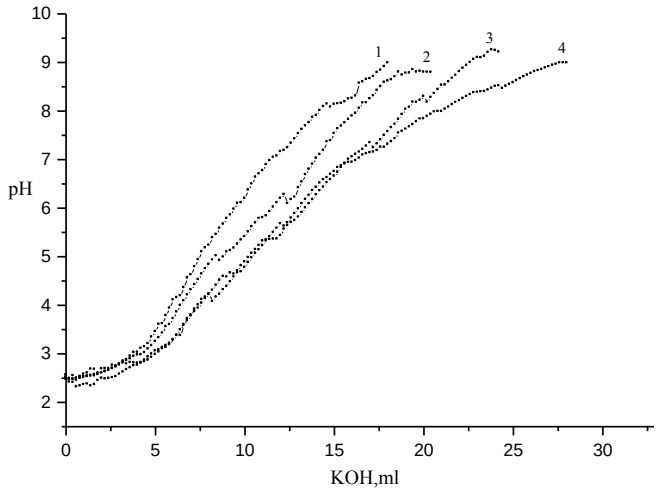


Рисунок 5.14 – Потенциометрическое титрование TiPSi в растворе 0.1 моль/л KCl в отсутствии (1) и присутствии катионов Co^{2+} (2), Ni^{2+}(3) и Cu^{2+}(4); концентрация металлов в растворах $2\cdot 10^{-4}$моль/л

Смещение кривых в область низких значений pH с увеличением концентрации металла свидетельствует о том, что сорбент обладает достаточно высоким сродством к выбранным ионам, поскольку значительное количество ионов водорода выделяется в систему в результате ионного обмена (рисунок 5.15а) согласно реакции

$$nRH+M_{(aq)}^{x+}\rightarrow R_nM^{x-n}+nH_{(aq)}^{+}$$

Следует отметить, что кривые титрования сдвигаются в область низких значений pH и с увеличением температуры процесса. Повышение температуры способствует увеличению диссоциации функциональных групп, что приводит к повышению обменной емкости (рисунок 5.16 б).

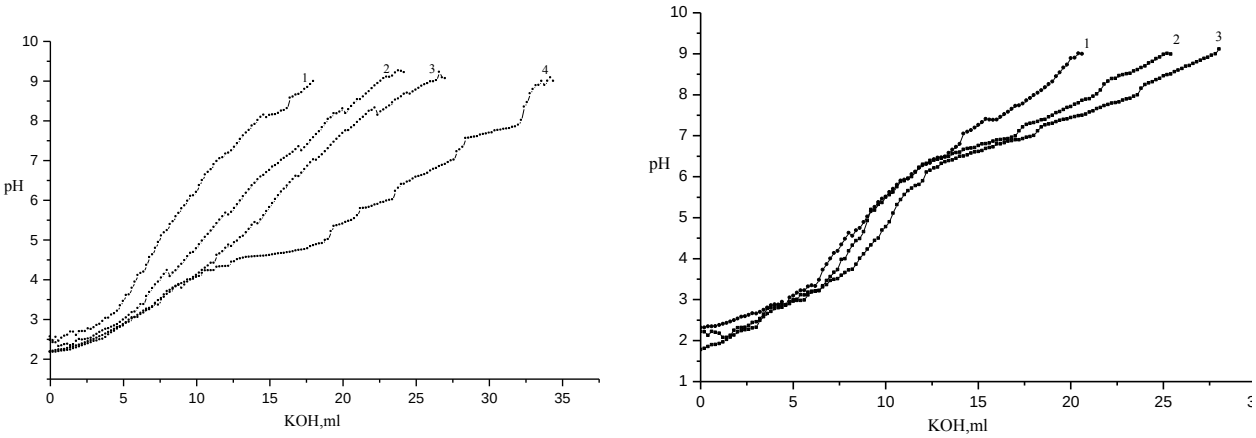


Рисунок 5.15 – Потенциометрическое титрование TiPSi в растворе 0.1 моль/л KCl в отсутствии (1) и присутствии катионов Cu^{2+} а – концентрации$\cdot 10^{-4}$ моль/л 2 (2), 4 (3), 8 (4); б – присутствии катионов Cu^{2+} концентрации$\cdot 10^{-4}$ моль/л при температуре, ^{o}C: 20 (1), 40 (2), 60 (3)

Для исследования закономерностей сорбционного извлечения катионов цветных металлов на TiPSi и установления возможного механизма процесса сорбции было рассмотрено влияние исходной концентрации, температуры и pH растворов на его сорбционную способность.

Известно, что наряду с концентрацией функциональных групп значительное влияние на сорбционные свойства материала оказывает степень их протонирования. Для катионитов функциональные группы являются активными, если они находятся в депротонированном состоянии. Поскольку TiPSi является слабокислотным ионообменником, то его сорбционная активность существенно зависит от pH исходного раствора. Выбранная область значений pH, соответствующая ионным состояниям металла в

рабочих растворах, составляла для Cu^{2+} 3-5, для Co^{2+} 3-7.5, для Ni^{2+} 3-8. Согласно диаграммам состояния, приведенным в работе [270] данные значениях pH ниже начала образования гидроксидов металлов. Установлено, что по мере увеличения pH количество поглощаемых катионов возрастает и достигает максимальных значений 79.3, 68.8 и 64.5 мг·г$^{-1}$ для Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+}, соответственно (рисунок 5.16).

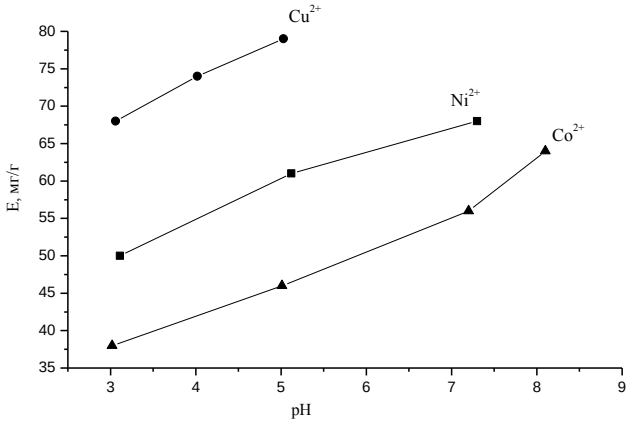


Рисунок 5.16 – Зависимость сорбции от pH раствора. Исходная концентрация Me^{2+} в растворе $6.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Согласно полученным изотермам сорбция металлов увеличивается с повышением температуры и концентрации металлов в растворе (рисунки 5.17, 5.18). Увеличение сорбции с повышением температуры коррелирует с увеличением степени диссоциации функциональных групп.

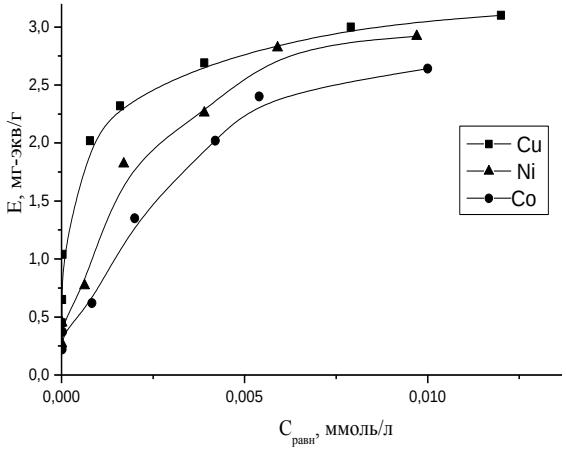


Рисунок 5.17 – Изотермы сорбции катионов цветных металлов TiPSi при 20°C

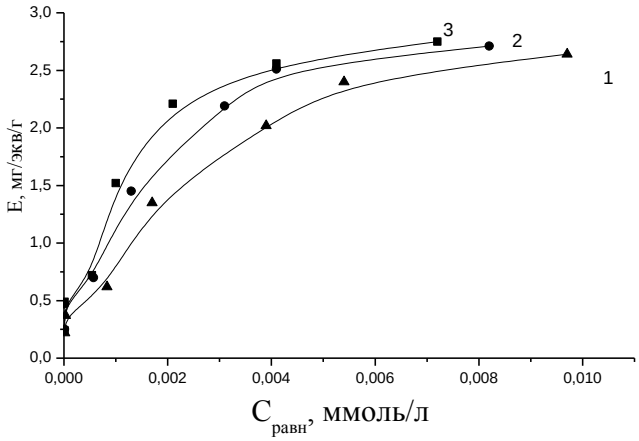


Рисунок 5.18 – Изотермы сорбции ионов Co^{2+} при различной температуре, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Как видно из представленных результатов, исследуемый ионит обладает хорошей сорбционной способностью по отношению к ионам цветных

металлов. Количество поглощенного катиона металла увеличивается по мере возрастания его содержания в исходном растворе до 350-400 мг/л, а затем остается практически неизменным. Степень сорбции (рисунок 5.19), составляет практически 100% при исходной концентрации металлов в растворе до 150 мг/л.

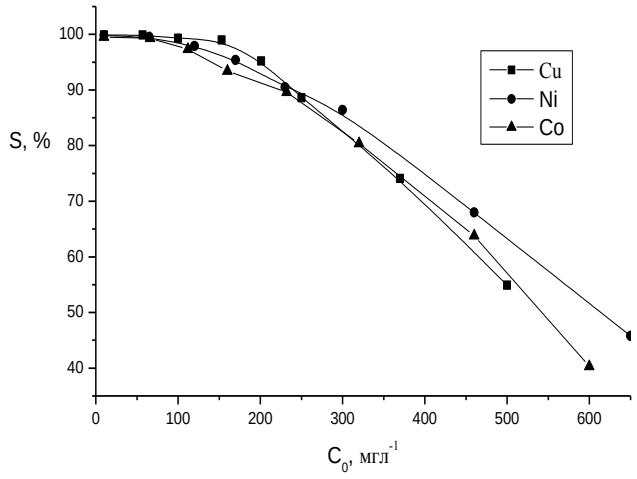


Рисунок 5.19 – Зависимость степени сорбции (S) от концентрации Me (C_0) в исходном растворе

Наиболее высокой сорбционной способностью исследуемый материал обладает по отношению к иону Cu^{2+}, наименьшей к иону Co^{2+}.

Полученные данные были использованы для определения константы равновесия в соответствии с уравнением Лэнгмюра:

$$C_{равн}/X=(1/KX_m)+C_{равн}/X_m,$$

где $C_{равн}$ – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л, X – количество адсорбата на еденицу массы адсорбента, моль/г, X_m – количество адсорбата в форме монослоя, моль/г, K – константа равновесия. Анализ прямых, построенных в координатах $C_{равн}/X$-$C_{равн}$ позволил определить численные значения X_m и b (таблица 5.10).

Таблица 5.10 – Значения X_m (ммоль/г) и константы равновесия (K) при сорбции на TiPSi

T, °C	Ni^{2+}		Co^{2+}		Cu^{2+}	
	X_m	K	X_m	K	X_m	K
20	2.54	1791	2.30	1441	2.90	2628
40	2.61	1846	2.48	1485	3.19	2711
60	2.85	1983	2.66	1572	3.49	2836

Очевидно, что значения обоих параметров увеличиваются с повышением температуры, что свидетельствует об увеличении сорбции и указывает на эндотермическую природу процесса.

Для получения информации о селективности ионита был определен коэффициент распределения, K_d (мл/г) для выбранных ионов при различных концентрациях ионов металла и температуре. Рассчитанные значения K_d сведены в таблицу 5.11.

Таблица 5.11 – Селективность TiPSi в зависимости от концентрации металлов и температуры в присутствии 1М раствора NaCl

Me	$C_{исх}$, 10^{-4}моль/л	log K_d		
		20°C	40°C	60°C
Cu^{2+}	2	5.56	5.61	5.69
	4	4.91	5.12	5.24
	8	4.14	4.21	4.28
Co^{2+}	2	3.49	3.57	3.65
	4	3.35	3.49	3.61
	8	3.02	3.18	3.27
Ni^{2+}	2	3.26	3.35	3.42
	4	3.16	3.28	3.36
	8	2.86	2.94	3.03

Из зависимости коэффициента распределения K_d обменивающихся ионов от содержания их в жидкой фазе видно, что снижение исходной концентрации металла в растворе способствует увеличению сорбции многозарядных ионов. Значения K_d уменьшаются при увеличении степени обмена ионов. Рассчитанные значения K_d показывают, что медь сорбируется лучше, чем кобальт и никель. Коэффициент разделения $\beta = K_{d\,(ме1)} / K_{d\,(ме2)}$ для выбранных систем составляет: $K_d(Cu)/K_d(Co)$=1.4-1.6, $K_d(Cu)/K_d(Ni)$= 1.3-1.7).

Изменение энтальпии ΔH определили из анализа графика ln K - T^{-1} (рисунок 5.20), значения энтропии ΔS рассчитали в соответствии с уравнением:

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT$$

Полученные значения ΔS и ΔH использовали для расчета энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

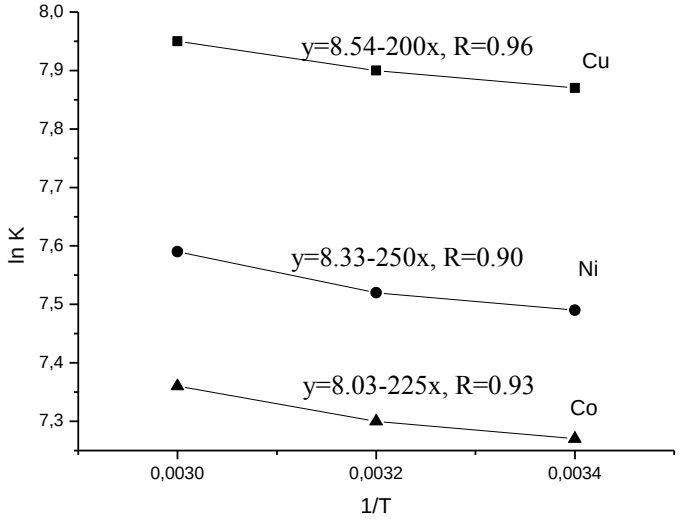


Рисунок 5.20 – Зависимость ln K от T^{-1}

Анализ полученных данных (таблицы 5.12, 5.13) свидетельствует, что во всех случаях процесс сорбции является эндотермическим. Эндотермичность системы обуславливается значительными энергетическими затратами, связанными с дегидратацией функциональных групп и ионов металлов в результате сорбции. Следует отметить, что полученные значения ΔS и ΔH близки по своим величинам к полученным калориметрическим методам для аморфного фосфата титана [271].

Таблица 5.12 – Изменение энтропии и энтальпии при обмене на композиционном фосфате титана

Ион металла	ΔS, Дж/К·моль	ΔH, кДж/моль
Cu^{2+}	70.1	1.67
Ni^{2+}	69.2	2.07
Co^{2+}	66.7	1.87

Таблица 5.13 – Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG, кДж/моль) при обмене на композиционном фосфате титана

Температура, К	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
293	-18.87	-18.23	-17.67
313	-20.27	-19.59	-18.99
333	-21.67	-21.0	-20.34

Исходя из значений ΔH можно предположить, что энтальпия увеличивается при переходе от катионов меди к никелю вследствие снижения гидратации ионов и в изучаемых условиях перегидратация ионов вносит определенный вклад в энтальпию процесса сорбции. Значения энтропии ионного обмена понижаются в выбранном ряду. Вследствие дегидратации ионов при взаимодействии с фосфатными группами в системе появляется больше молекул свободной воды, что обуславливает неупорядоченность системы. Этот эффект усиливается при переходе к более гидратированным ионам меди.

Анализ данных по коэфициентам равновесия, полученным для 2-х валентных катионов, показывает, что для катионов цветных металлов это значение в 10-20 раз больше, чем для катионов жесткости. Значительно более высокая селективность сорбента к ионам переходных металлов может быть обусловлена только образованием дополнительных донорно-акцепторных связей 3d-оболочек сорбированных ионов с неподеленными электронными парами групп, входящих в структуру ионита. Подтверждением этому служат изменения в ИК и ^{31}P ЯМР спектрах исследуемого сорбента, насыщенного ионами переходных металлов (рисунки 5.21, 5.22).

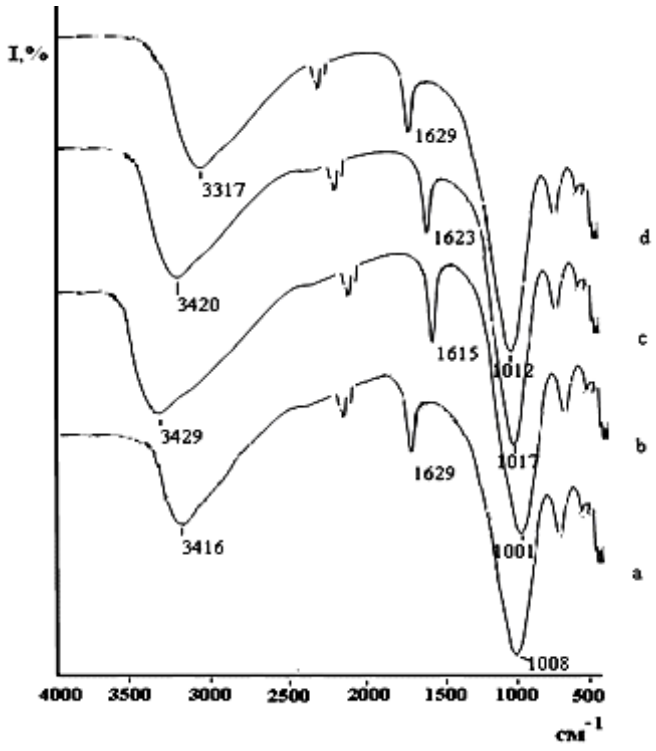


Рисунок 5.21 –
ИК спектры TiPSi (a),
насыщенного ионами Co^{2+}
при различной кислотности
среды:
b- pH=3, c- pH=5, d- pH=6

Основной интерес на ИК спектрах представляют области частот валентных и деформационных колебаний OH^- групп и координационно-связанных молекул воды (3400 и 1630 $см^{-1}$), а также частота валентных колебаний Р-ОН групп (1000-1020 $см^{-1}$) и Ме-О групп (617 $см^{-1}$). Поскольку TiPSi является аморфным материалом, полоса, характеризующая валентные колебания $H_2PO_4^-$ при 1170 $см^{-1}$ не просматривается, перекрываясь широкой полосой колебаний HPO_4^{2-} при 1008 $см^{-1}$. При обмене H^+ на ион Me^{2+} связь Р-О(Н) ослабевает и происходит смещение частоты в коротковолновую область. Согласно полученным спектрам, наименьший сдвиг наблюдается при обмене в области pH =3. Очевидно, что в кислой области pH основными рабочими группами являются дигидрофосфатные группы, доля которых в общем количестве функциональных групп невысока. При этом происходит сдвиг полосы валентных и деформационных колебаний OH^- групп в сторону больших значений для валентных колебаний и меньших для деформационных колебаний. Это соответствует общепринятым представлениям о разрыве водородных связей [272]. С повышением щелочности раствора в сорбционные процессы включаются гидрофосфатные группы и смещение частоты колебаний Р-ОН групп тем больше, чем выше значение pH равновесного раствора. При этом смещение полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний OH^- групп становится менее выраженным.

Таблица 5.14 – Данные ИК спектров TiPSi, насыщенного ионами переходных металлов при различном значении pH раствора

	Исходный TiPSi	TiPSi/Co pH=3	TiPSi/Co pH=5	TiPSi/Co pH=6	TiPSi/Ni pH=6	TiPSi/Cu pH=6
$OH_{вал}$, $см^{-1}$	3416	3429	3420	3317	3416	3417
$OH_{деф}$, $см^{-1}$	1629	1615	1623	1629	1629	1629
Р-ОН, $см^{-1}$	1008	1012	1015	1017	1015	1020
Ме-О, $см^{-1}$	617	629	637	641	645	635

По данным ИК спектров TiPSi, насыщенного ионами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} (таблица 5.14) можно определить относительную устойчивость образующихся комплексов [273-274]. Величина смещения полос,

ответственных за образование Me-O координационной связи в области 617 $см^{-1}$ коррелируется с энергией координационной связи: чем больше смещение, тем выше энергия связи, тем прочнее связь металла с матрицей ионита.

Данные ^{31}P ЯМР спектров TiPSi, содержащего ионы переходных металлов, также свидетельствуют о сорбции последних в результате образования одновременно ионной и координационной связи.

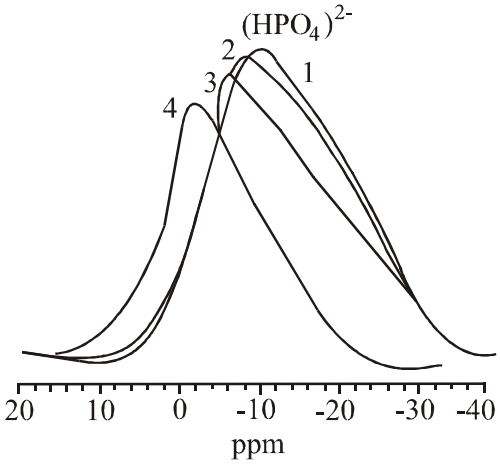


Рисунок 5.22 – ^{31}P ЯМР спектры TiPSi (1), насыщенного ионами Co^{2+} (2), Cu^{2+}(3) и Ca^{2+}(4) при pH=6

Термодинамическая константа обмена имеет значение в теоретических исследованиях, на практике более применима концентрационная константа обмена, являющаяся мерой сродства обменивающихся ионов к иониту.

Концентрационную константу обмена рассчитывали согласно реакции обмена:

$$Me^{2+} + 2R\text{-}Na \leftrightarrow R_2Me + 2Na^+$$

где R – матрица ионита с присоединенным к ней фиксированным ионом

$$K_{об}=\frac{\overline{C_{Me}}\,C_{Na}^{\,2}}{\overline{C}_{Na}^{\,2}\,C_{Me}}$$

где $\overline{C_{Na}}$, $\overline{C_{Me}}$ концентрация ионов в ионите, (мг-экв/г), C_{Na}, C_{Me} – концентрация ионов в растворе, (мг-экв/мл).

Полученные данные (таблица 5.15) показывают, что при обмене Na^+-Me^{2+} в области составов твердой фазы с эквивалентной долей $N_{Me}<0.4$ константа обмена практически не зависит от ионного состава ионита, в то

время как при N_{Me}>0.4, $К_{об}$ резко уменьшается. 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 ионитов зависят от их структуры и являются определяющими показателями при выборе технологического режима процесса сорбции. Кинетику сорбции изучали при температуре 20°С из растворов $MeCl_2$ (содержание Me^{2+} в растворе 100 мг/л) методом ограниченного объема. Объем раствора, контактирующего с сорбентом, составлял 50 мл, навеска сорбента 0.25 г.

С целью определения лимитирующей стадии кинетического процесса экспериментальные данные вначале обрабатывали по уравнению ln(1-t)=t, характеризующее внешнедиффузионные процессы.

На рисунке 5.23 приведены кинетические зависимости сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} представленные в полулогарифмических координатах. Степень достижения равновесия F вычислялась по формуле $F=COE_t/COE_\infty$, где COE_t и COE_∞ (мг·г$^{-1}$) – количество сорбированного иона в момент времени t и при достижении максимальной сорбции.

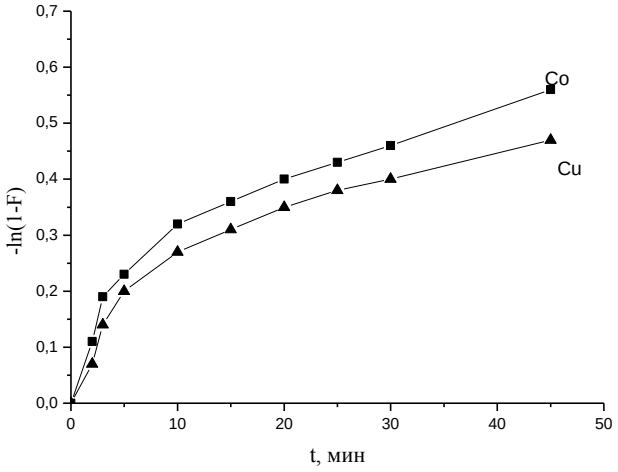


Рисунок 5.23 – Кинетическая зависимость сорбции Cu^{2+} Co^{2+} на TiPSi. F – степень достижения сорбционного равновесия

Таблица 5.15 – Концентрационные константы обмена ионов цветных металлов на TiPSi (навеска ионита 0.5 г, объем раствора 100 мл)

	Исходная концентрация металла в растворе $\cdot 10^{-3}$, мг-экв·мл$^{-1}$											
	Cu				Ni				Co			
	1.8	3.1	6.3	11.6	2.2	4.1	7.8	15.6	2.2	3.8	7.9	15.6
Равновесная концентрация Me в твердой фазе, мг-экв·г$^{-1}$	0.35	0.62	1.25	1.72	0.43	0.81	1.32	1.58	0.44	0.75	1.25	1.47
Равновесная концентрация Me в жидкой фазе, мг-экв·мл$^{-1}$	$3.1\cdot10^{-6}$	$2.1\cdot10^{-5}$	$3.0\cdot10^{-4}$	$3.0\cdot10^{-3}$	$1.0\cdot10^{-5}$	$8.7\cdot10^{-5}$	$7.4\cdot10^{-4}$	$5.0\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^{-5}$	$1.0\cdot10^{-4}$	$8.2\cdot10^{-4}$	$9.9\cdot10^{-3}$
Степень сорбции, %	99.9	99.3	95.2	74.1	99.5	97.9	90.5	68.0	99.3	97.4	89.6	63.8
Концентрационная константа обмена $\cdot10^3$	0.194	0.191	0.185	0.120	0.149	0.149	0.134	0.07	0.124	0.121	0.113	0.047

Известно [254], что для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая должна быть линейной в представленных координатах. Полученные кинетические кривые свидетельствуют, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса. Доказательством того, что стадией, лимитирующей процесс сорбции, является внутренняя диффузия, служит прямолинейная зависимость степени достижения равновесия F от $\sqrt{t}$ $F=f(\sqrt{t})$ [275] (рисунок 5.24).

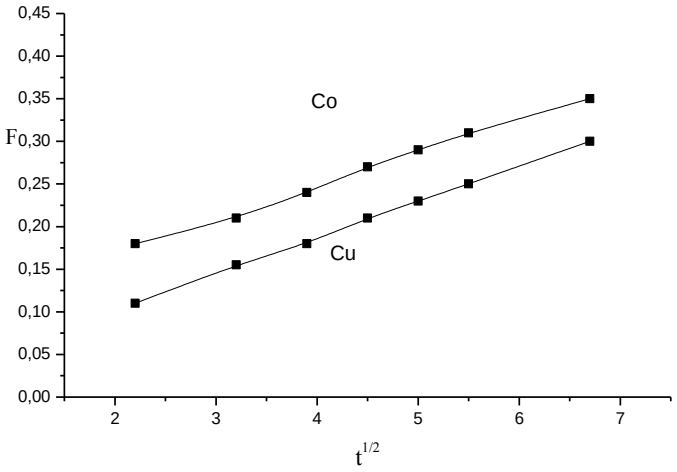


Рисунок 5.24 – Относительная скорость сорбции цветных металлов на TiPSi. F – степень заполнения ионита

Для оценки кинетических параметров ионообменных процессов использовали уравнение Бойда для внутридиффузионных процессов.

Средний радиус частиц сорбента, определенный с помощью прибора Shimadzu Sald-201V, составляет 1 мм.

Из приведенных в таблице 5.16 данных следует, что TiPSi сорбенты обладают умеренной скоростью сорбции по отношению к ионам цветных металлов. Величина коэффициента диффузии для катионов Cu^{2+} на порядок меньше аналогичной характеристики для катионов Co^{2+}, что свидетельствует о замедлении диффузионных процессов в случае обмена $Na^{+} \rightarrow Cu^{2+}$.

Учитывая, что исследуемый сорбент является комплексообразующим, стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами может вносить определенный вклад в кинетику процесса сорбции. Поэтому, следующим этапом обработки кинетических кривых было

применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии в процесс сорбции.

Таблица 5.16 – Кинетические данные сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на TiPSi

t, мин	Co^{2+}					Cu^{2+}				
	СОЕ, мг·г$^{-1}$	F	Bt	Bt/t	D·10^{-7} см^2·с$^{-1}$	СОЕ, мг·г$^{-1}$	F	Bt	Bt/t	D·10^{-8}, см^2·с$^{-1}$
5	5.54	0.28	0.03	0.007	1.0	1.89	0.07	0.005	0.001	1.7
10	6.14	0.31	0.07	0.007	1.2	2.75	0.16	0.010	0.001	1.6
15	6.63	0.34	0.12	0.008	1.3	3.10	0.18	0.016	0.001	1.6
20	6.93	0.35	0.14	0.007	1.2	3.61	0.21	0.022	0.001	1.7
25	7.33	0.37	0.17	0.007	1.1	3.96	0.23	0.028	0.001	1.6
30	7.72	0.39	0.18	0.006	1.0	4.30	0.28	0.03	0.001	1.6
45	8.60	0.44	0.30	0.007	1.1	5.16	0.3	0.04	0.001	1.5
$D_{средн}=1.1\cdot10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$						$D_{средн}=1.6\cdot10^{-8}$ см^2·с$^{-1}$				

Для определения порядка реакции использовали кинетические модели псевдо-первого [353-354], псевдо-второго порядка [355-356] и модель Еловича [357-358], позволяющие выявить вклад химической стадии в общую скорость процесса сорбции. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка можно представить в виде:

$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ или в линейной форме:

$\log(q_e-q_t)=\log q_e - \frac{K1t}{2303}$, где

q_e и q_t – количество металла, сорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени t (мг/г), $К_1$ – константа скорости, мин$^{-1}$. Линеаризация уравнения в координатах $\log(q_e-q_t)$ – t позволяет определить константу адсорбции и количество металла, сорбируемое при равновесии.

Кинетическое уравнение псевдо-второго порядка в линейной форме имеет вид: $\frac{t}{qt} = \frac{1}{K2qe^2} + \frac{1}{qe}$, где

$К_2$ – константа скорости, г·мг$^{-1}$· мин$^{-1}$. Решение уравнения в координатах tq_t^{-1} – t позволяет найти значения $к_2$ и q_e.

Линейная форма уравнения Еловича может быть записана как:

$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right)\ln(\alpha\beta)+\left(\frac{1}{\beta}\right)\ln(t)$, где α – исходная скорость сорбции, мг/г·мин, β – константа скорости сорбции, г/мг. Линеаризация уравнения в координатах q_t – ln(t) позволяет определить константу Еловича β и исходную скорость сорбции α. Полученные результаты представлены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Кинетические параметры сорбции Co^{2+} Cu^{2+} на ГДТ

Модель	Параметры	Co^{2+}	Cu^{2+}
Псевдо-первого порядка	K_1, мин$^{-1}$	0.041	0.037
	q_e, мг/г	59.5	64.8
	R	0.967	0.925
Псевдо-второго порядка	$K_2 \cdot 10^{-3}$, г·мг$^{-1}$· мин$^{-1}$	0.136	0.174
	q_e, мг/г	97.9	116.4
	R	0.994	0.991
Еловича	α, мг/г·мин	8.5	6.3
	$\beta \cdot 10^{-2}$, г/мг	11.2	9.74
	R	0.986	0.961

Полученные значения коэффициентов корреляции незначительно отличаются друг от друга (R=0.92-0.99), но кинетика сорбции выбранных катионов лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка и стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами может вносить вклад в процесс сорбции.

5.2.2. Использование титанофосфатных сорбентов для очистки промышленных сточных вод

Практика работы систем очистки промышленных сточных вод показывает, что многие примеси не извлекаются из воды механической или биологической очисткой. При использовании традиционных методов очистки, таких как отстаивание и коагуляция, качество очищенной воды остается ниже природного уровня. Тем не менее, недостаточно очищенную воду сбрасывают в водоемы, рассчитывая на эффект разведения сточных вод и способность водоема к самоочищению. Именно это обстоятельство является одной из главных причин загрязнения водных источников. Поэтому в настоящее время наблюдается тенденция к отказу от разбавления сточных вод. Это обуславливает введение в комплексную технологическую схему

водоподготовки стадии сорбционной доочистки. Как правило, эта стадия является заключительным этапом в технологическом процессе очистки воды. Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до низкой остаточной концентрации (ppm) независимо от их химической устойчивости. При этом отсутствуют вторичные загрязнения.

При дополнительном оснащении очистных сооружений фильтрами-гарантерами, позволяющими прводить доочистку растворов на заключительной стадии сорбционной очистки, качество сточной воды может быть повышено до природного уровня или более высокого, соответствующего качеству подготовленной воды. В первом случае вода может быть сброшена в водоем, во-втором – повторно употреблена для хозяйственных целей. Эта общепризнанная перспективная схема водоснабжения наиболее полно отвечает требованиям рационального использования и охраны водных ресурсов.

Одна из таких установок для очистки сточных вод представлена на рисунке 5.25. Фильтр-гарантер представляет собой сорбционную колонну, где в качестве фильтрующего материала использовался TiPSi. Испытания системы были проведены на реальных сточных водах ряда предприятий Санкт-Петербурга (Приложение 7).

Данный сорбционный материал позволяет проводить тонкую очистку воды, извлекая из раствора ионы металлов с концентрацией порядка сотые и тысячные мг/л. Испытания TiPSi на демонстрационной лабораторной установке показали, что при пропускании более 2000 $м^3$ очищаемой воды не отмечено снижения производительности фильтра, что свидетельствует о высокой механической прочности сорбента. Результаты испытаний сорбционного материала в качестве фильтра-гарантера представлены в таблице 5.18.

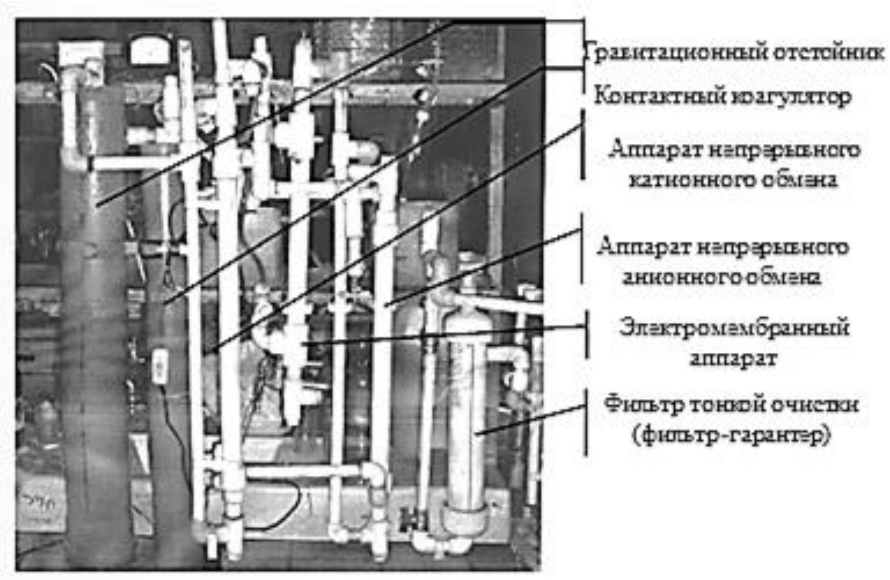


Рисунок 5.25 – Установка непрерывного ионного обмена

Таблица 5.18 – Очистка технологических растворов с использованием TiPSi

Состав исходных растворов, мг/л	На входе в установку, мг/л	На входе в фильтр-гарантер, мг/л	На выходе из фильтра, мг/л
pH	6.5-8.5	6.36	6.36
Солесодержание	2500-10000	2500-10000	2500-10000
Нефтепродукты	0.36-0.89	<0.006	<0.002
Фосфаты	6.0-12.0	<0.02	<0.02
Медь	0.02-1.2	<0.005	<0.002
Кадмий	5.0-10.0	0.01	<0.002
Марганец	1.5-5.5	0.004	<0.002
Железо	0.39-0.50	0.032	<0.005
Никель	2.5-7.5	0.021	<0.005
Цинк	5.0-20.0	0.02	<0.005

Сточные воды завода художественных красок г. Санкт-Петербурга представляют собой нейтральные растворы с солесодержанием до 5 г/л, определяемым в основном карбонатом натрия. Основными подлежащими удалению примесями являются ионы кадмия, кобальта и цинка. Использование TiP как сорбционного материала в составе установки по очистке сточных вод от поливалентных металлов позволило обеспечить получение стоков с нормативно-допустимыми к сбросу в рыбохозяйственные водоемы концентрациями всех ионов металлов (Приложение 8-9). При

проведении испытаний было отмечено наличие ярко выраженных хроматографических зон для соответствующих металлов, что свидетельствует о перспективности использования TiP в процессах разделения и очистки ионов цветных металлов.

Испытания композиционного TiPSi были проведены на реальных объектах в Швеции, Skelleftehamn (Приложение 10). Север Швеции относится к региону, где сосредоточена основная горноперерабатывающая отрасль страны. Сточные воды таких предприятий содержат значительное количество вредных примесей, превышающих ПДК в десятки раз. Подобные проблемы очистки сточных вод горно-металлургических производств типичны и для отечественных предприятий.

Компания New Boliden AB, занимающаяся химической переработкой полиминеральных руд, сбрасывает до 5000 $м^3$ сточных вод/сутки, которые содержат 750 г кальция , 4.25 г цинка, 2.7 г железа и столько же марганца, 850 мг алюминия, 800 мг стронция, более 300 мг никеля, кобальта и меди, 143 мг молибдена, 70 мг свинца, а также мышьяк и кадмий, превышающие нормативы ПДК. Осадительные методы, например известкование стоков, не позволяет достичь требуемых показателей по основным контролируемым элементам. В частности, нормативные показатели для сброса воды в водоемы составляют: 50 мкг/л по As, 1 мкг/л по Cd, 15 мкг/л по Cu и Cr, 5 мкг/л по Pb и 150 мкг/л по Zn. Поскольку промышленные сточные воды имеют достаточно сложный состав, то селективность сорбента по наиболее токсичным элементам будет определяющим фактором целесообразности его применения. Испытания сорбента проводились на пилотной установке в динамическом режиме в нисходящем потоке. Объектом исследований служила сточная вода горнообогатительного предприятия до известкования (проба №1) и вода после известкования из отстойника перед сбросом в реку (проба №2). Линейная скорость прохождения раствора через слой сорбента сохранялась постоянной и соответствовала 6 л/ч. В результате проведенных испытаний было очищено 1000 колоночных объемов воды, полная емкость сорбента достигнута не была, поскольку проскока ни по одному из анализируемых элементов не отмечено. Полученные данные свидетельствуют, что сорбент позволяет очистить воду до требуемых норм. Качество воды на выходе соответствует уровню природной воды (таблица 5.19).

Таблица 5.19 – Результаты испытаний по очистке сточных вод

Элемент	Исходная вода	После известкования	Через 500 кол.об	Через 1000 кол.об	ПДК для природной воды
Ca мг/л	160	150	1.93	74.84	50-100
Na мг/л	19.95	19.37	8.72	11.42	20-30
K мг/л	8.84	7.88	1.48	0.95	5-10
Mg мг/л	7.77	6.47	0.57	7.32	10-30
Zn мг/л	0.60	0.33	0.0017	0.0056	0.15
Mn мкг/л	570	540	0.4	51.54	500
Ti мкг/л	330	280	20.7	132.5	
Cs мкг/л	230	43	0.01	0.039	
Al мкг/л	170	19.36	0.518	1.48	50
Sr мкг/л	160	170	2.32	44.34	700
Cu мкг/л	47.51	25.50	2.82	1.10	15
Nd мкг/л	104	4.77	0.054	0.042	
Ba мкг/л	34.5	29.5	0.238	0.076	100
Mo мкг/л	28.67	8.14	7.74	7.3	70
Ni мкг/л	28	22.36	0.09	3.04	20
Fe г/л	2.41	1.95	0.047	0.0081	0. 3
Li мкг/л	17.25	14.84	5.62	5.4	
Pb мкг/л	13.82	11.4	0.030	0.010	5
Co мкг/л	12.93	9.44	0.22	1.17	
Sb мкг/л	12.33	11.53	4.2	2.72	10
Nb мкг/л	12.28	25.7	0.04	0.013	
Rb мкг/л	8.13	7.5	5.44	1.35	
Sc мкг/л	7.5	7.1	3.7	2.37	
V мкг/л	6.98	6.99	3.22	2.45	
Cr мкг/л	3.5	2.84	2.40	1.40	15
Ag мкг/л	1.2	1.1	0.048	0.018	50
Ce мкг/л	2.26	0.82	0.041	0.0092	
La мкг/л	2.16	1.11	0.017	0.0056	
Ga мкг/л	1.59	0.73	0.07	0.02	
Be мкг/л	0.13	0.013	0.01	0.01	0.02
Cd мкг/л	1.27	1.21	0.048	0.037	1
As мкг/л	2.25	6.42	0.02	0.018	50
Y мкг/л	0.48	0.26	0.0018	0.0018	
Pr мкг/л	0.44	0.13	0.031	0.0022	
Zr мкг/л	0.19	0.17	0.12	0.005	
Tl мкг/л	0.16	0.16	0.0043	0.00037	
Th мкг/л	0.085	0.015	0.0007	0.0002	
U мкг/л	0.066	0.037	0.0023	0.0017	

Судя по полученным результатам, катионы жесткости вначале поглощаются сорбентом, а затем вытесняются элементами, способными образовывать более прочные связи с фосфатными группами. Концентрация основных контролируемых предприятием элементов на выходе из колонны в десятки раз была ниже ПДК.

Таким образом, результаты испытаний свидетельствуют, что данные сорбенты могут успешно использоваться для решения ряда природоохранных задач.

5.2.3. Извлечение РЗЭ из технологических растворов

Последние десятилетия характеризуются в мире стабильным ростом потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) во всех отраслях науки, техники и производства. Годовые темпы роста потребления РЗЭ с 1980 года устойчиво держатся на отметке 10-15%. В России единственным источником, который сегодня используется для получения РЗЭ, является лопаритовый концентрат. Однако мощности по его переработке не могут в полной мере обеспечить потребности России в редкоземельной продукции, поэтому вопрос о привлечении для производства РЗЭ нетрадиционного сырья является актуальным. Наиболее перспективным сырьевым источником для удовлетворения потребностей страны в лантаноидах являются хибинские апатиты. Содержание суммы лантаноидов в них высоко, а соотношение индивидуальных элементов близко к оптимальному в структуре потребления. На российских заводах минеральных удобрений более 80% апатитового концентрата перерабатывается по сернокислотной технологии, при которой в качестве отвального продукта получают фосфогипс, содержащий в среднем 0.4% редкоземельных элементов. На сегодняшний день на действующих аммофосных производствах скопилось более 500 млн.т фосфогипса, который занимает огромные земельные площади и требует значительных финансовых затрат на его содержание. Имеющиеся в мировой практике способы утилизации фосфогипса, например, в сельском хозяйстве, цементной промышленности для производства мелиорантов, гипсовых вяжущих, серы, серной кислоты и т.д. не нашли широкого применения и использования по экономическим, технологическим и экологическим соображениям.

В компании «Российские редкие металлы» разработана технология комплексной переработки фосфогипса, которая состоит из следующих технологических этапов:

- очистка фосфогипса от остаточного содержания кислых солей (фосфатов, сульфатов и фторидов) и выделение РЗЭ методом кучного выщелачивания;
- концентрирование вымываемого фосфора с получением трикальцийфосфата;
- концентрирование РЗЭ на катионите;
- экстракционное разделение РЗЭ с получением оксидов церия, лантана, неодима, а также концентратов легкой и средней группы.

Состав продукционных растворов, которые направляются на сорбционное извлечение РЗЭ следующий (г/л): РЗЭ – 0.48-0.96, P_2O_5 – 0.32-0.98, F – 0.07-0.18, pH – 1.38-1.78.

Нами была проверена возможность использования композиционного титанофосфатного сорбента для концентрирования РЗЭ. С этой целью на первом этапе проводили сорбцию индивидуальных РЗЭ из модельных растворов. Эксперимент проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фазы 1:200. Полученные результаты (таблица 5.20) свидетельствуют, что гранулированный композиционный фосфат титана в солевой форме успешно сорбирует катионы редкоземельных элементов.

Таблица 5.20 – Сорбционное извлечение РЗЭ на TiPSi

Элемент	pH раствора	Исходная концентрация, г/л	Конечная концентрация, г/л	Сорбционная емкость, мг/г
Ce	3.3	1.02	0.19	166
La	3.8	0.98	0.29	138
Sm	3.3	1.01	0.075	187
Pr	3.9	1.15	0.34	162
Nd	3.0	0.93	0.069	172.2

Одним из основных факторов, который оказывает влияние на емкость и избирательность сорбента к присутствующим в растворе ионам металлов, является значения pH. От показателя pH зависит степень диссоциации функциональных групп и формы существования ионов металлов в растворе.

Поскольку TiPSi является слабокислотным ионитом, то снижение значений pH растворов будет вести к уменьшению его сорбционной способности. Кроме того, реальные растворы содержат в высоких концентрациях ионы железа, кальция, меди и цинка, которые способны составить конкуренцию ионам РЗЭ. Для проверки этого предположения была проведена сорбция РЗЭ в динамическом режиме из реальных продукционных растворов состава: pH=1.78; сумма РЗЭ – 0.6 г/л, P_2O_5 – 0.52 г/л, F – 0.07 г/л. Линейная скорость прохождения раствора через слой сорбента составляла 5 кол.об/ч. Предварительные испытания показали, что коллективная сорбция РЗЭ составила 77.8 мг/г, что не превышает 40% от их общего количества. Катионы Na, Mg, Al, Mn практически не сорбируются данным материалом. Невысокая степень сорбции трехвалентных катионов редкоземельных элементов, возможно, связана как с низкой степенью диссоциации функциональных групп ионита, так и со стерическими затруднениями внедрения крупных катионов в структуру сорбента. Для устранения этого недостатка было проведено химическое модифицирование материала путем обработки его 0.1 М раствором $(NH_4)_2CO_3$. Изучение текстурных свойств такого продукта показало, что внедрение крупного катиона аммония в структуру материала сопровождается увеличением удельной поверхности и общего объема пор, что должно оказывать положительное влияние на его сорбционные свойства. При проведении укрупненных лабораторных испытаний использовали сорбент, модифицированный $(NH_4)_2CO_3$. В результате проведения испытаний было переработано 100 л технологического раствора (таблица 5.21).

Таблица 5.21 – Сорбция РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса TiPSi

Элемент	Концентрация в растворе, мг/л		Степень поглощения, % от исходного
	Исходный	После сорбции	
Na	27.26	24.47	10.2
Mg	2.75	2.70	1.81
Al	8.16	5.34	34.5
Si	116	114	1.72
Ca	63.47	29.82	53.0
Sc	7.83	3.70	52.7
Mn	7.23	0.10	98.6
Fe	23.8	7.31	69.3

Cu	14.2	3.56	74.9
Zn	3.56	0.94	73.6
As	0.73	0.24	67.1
Sr	11.74	6.36	45.8
La	198.0	70.61	64.4
Ce	223.0	93.69	58.0
Pr	17.68	6.10	65.5
Nd	41.13	15.88	61.4
Sm	4.30	1.22	71.6
Eu	1.27	0.35	72.4
Y	9.64	3.74	61.2
Gd	5.61	1.77	68.5
Tb	0.69	0.17	75.4
Dy	2.87	0.76	26.5
Ho	0.46	0.127	73.5
Er	0.95	0.276	71.0
Tm	0.10	0.025	75.0
Yb	0.42	0.104	75.2
Lu	0.04	0.010	75.0

Модифицирование сорбента позволило увеличить сорбцию редкоземельных элементов, которая составила 94.7 мг/г, при этом степень извлечения увеличилась до 60-70% для легкой группы и 70-75% для тяжелой группы (Приложение 11). Основными макропримесями продукционных растворов фосфогипса являются катионы щелочных, щелочно-земельных металлов, а также железа, алюминия и кремния, концентрация которых составляет 5-50 мг/л. Испытания показали, что катионы Na^{+}, Al^{3+}, Si^{4+} практически не сорбируются в выбранных условиях, сорбция ионов кальция и стронция составляет порядка 50%, ионов железа-70%. Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что TiPSi могут использоваться для концентрирования РЗЭ, а также для очистки жидких стоков, содержащих РЗЭ.

Обобщая результаты физико-химических исследований ионообменной способности TiPSi и его использование на реальных технологических стоках можно сделать следующие выводы:

1. Изучены кислотно-основные свойства аморфного TiP. Методом потенциометрического титрования показана возможность существования

трех типов функциональных групп: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, OH^-, значения pK которых составляют соответственно 2.79; 5.13; 11.2.

2. 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. Показано, что с увеличением солесодержания в растворе сорбционная способность TiP и TiPSi по отношению к катионам цезия и стронция уменьшается. При содержании в системе до 0.5 M NaCl коэффициент распределения для исследуемых ионов составляет 10^4-10^3 мл/г. Рассчитаны концентрационные константы обмена и кинетические характеристики процесса сорбции. Показано, что процесс сорбции всех исследуемых катионов лимитируется внутренней диффузией. Средние коэфициенты диффузии для катионов щелочных и щелочно-земельных элементов составляют 10^{-7}с $м^2$/с, для катионов цветных металлов 10^{-7}-10^{-8} $см^2$/с.

3. Показано, что изотермы сорбции для всех исследуемых катионов описываются изотермами Лэнгмюра. По значению коэффициента равновесия исследованные ионы располагаются в следующий ряд селективности: $Mg^{2+}<Ca^{2+}<Mn^{2+}< Zn^{2+} < Co^{2+}<Ni^{2+}<Cu^{2+}$. Дана оценка термодинамических характеристик процесса сорбции катионов цветных металлов на TiPSi.

4. Экспериментально установлено, что титанофосфатные сорбенты наиболее эффективны для удаления из ЖРО ионов, приобретенных за счет коррозии конструкций, что может быть обусловлено формированием в фазе ионитов слабодиссоциирующих соединений ионов цветных металлов с функциональными группами.

5. Испытания композиционного сорбента на реальных объектах ЖРО показали, что TiP и TiPSi могут успешно использоваться в процессах глубокой дезактивации растворов ЖРО от радиоактивных элементов, а также в качестве предфильтра для удаления катионов жесткости и наведенных продуктов коррозии конструкционных материалов.

6. Испытания TiPSi на реальных сточных водах промышленных предприятий показали 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. Концентрация основных контролируемых предприятиями элементов в очищенной воде была ниже значений ПДК.

7. Проверена возможность использования TiPSi для сорбции РЗЭ технологических растворов выщелачивания фосфогипса. Показано, что сорбент, переведенный в аммонийную форму, эффективно концентрирует РЗЭ из растворов сложного состава. Сорбционная емкость материала составляет 94.7 мг/г.

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ТИТАНА(IV)

Интенсивные исследования по синтезу гидратированного диоксида титана (ГДТ) обусловлены его уникальными физическими и химическими свойствами, которые открывают широкие возможности его практического применения.

В последние годы открыты новые области использования ГДТ в качестве фотокатализаторов, сенсорных датчиков, фотохромных устройств, электродных материалов, элементов солнечных батарей, мембран [276-279]. Особое внимание уделяется ГДТ как сорбенту для очистки воздушных и водных сред [280-281]. Известны работы по очистке сточных вод от соединений мышьяка, хрома, тяжелых металлов, фтора, фенольных соединений и органических красителей [282-285]. Высокая устойчивость к действию повышенных температур и ионизирующего излучения, очень низкая растворимость, как в кислых, так и в щелочных растворах открывают перспективы использования ГДТ для дезактивации и очистки сточных вод, содержащих радиоактивные изотопы, а также для концентрирования микроколичеств радиоэлементов [286-287].

6.1. Состав и строение гидратированного диоксида титана

Перечисленные выше свойства гидратированных оксидов металлов (ГОМ) обусловлены их составом. Так, они характеризуются низкой растворимостью, поэтому реакции их образования протекают при высоком пересыщении растворов, когда скорость зародышеобразования очень высока и сопоставима со скоростью роста частиц. Выпадающие осадки представляют собой большое число очень мелких и плохо сформировавшихся частиц. Геометрия частиц малого размера во многом определяется требованием минимизации энергии поверхностного натяжения [288]. Наиболее выгодным является формирование частиц в виде сфер, ядро которых по составу чаще всего близко к соответствующим оксидам. Развитая поверхность сфер содержит множество некомпенсированных связей, которые могут стабилизироваться в результате сорбции из раствора протонов H^+ или

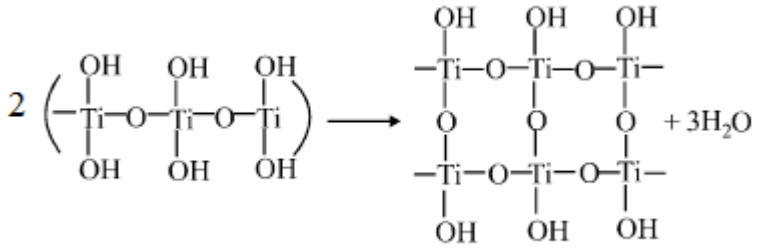
OH^- групп, а также других ионов и молекул воды. Связи сорбирующихся частиц с ядром оказываются сравнительно слабыми и возможна диссоциация групп >Me-O-H по кислотному или основному механизму [289]. Наиболее часто в качестве ионообменных ГОМ используются гидратированные оксиды кремния, олова, титана и циркония.

О составе и строении ГДТ до настоящего времени нет единого мнения. Поскольку он относится к числу соединений, получаемых гидролитическим путем, необходимую первичную информацию можно получить из работ, посвященных состоянию титана(IV) в растворах, из которых ведется осаждение. Идентичность ИК спектров солянокислых и сернокислых водных растворов Ti(IV) и кристаллического TiO_2 позволяет сделать вывод об одинаковом ближайшем окружении атома титана атомами кислорода в растворах и диоксиде титана, а именно о наличии октаэдров TiO_6 и полимерном характере связи между ними [290]. Прохождение полимеризации в растворах вполне объяснимо, поскольку титан(IV) относится к числу элементов, обладающих средней силой ионного поля и образует слабые кислоты и основания, конденсирующиеся уже при относительно низких концентрациях, причем во многих случаях равновесие сдвинуто в сторону образования полимерного продукта.

Строение аморфного продукта отличается от строения кристаллического ГДТ разупорядоченностью октаэдров TiO_6 с наличием значительного количества мостиков Ti-O-Ti и Ti-O(H)-Ti [291]. Для того, чтобы имела место кристаллизация, необходима активация (ослабление и разрыв) этих мостиков. Роль активатора могут выполнять ионы водорода, в результате чего образуется структура кристаллическогоTiO$_2$ с тремя связями у кислорода и шестью у титана.

Воздушно-сухому образцу ГДТ приписана формула $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$, n=1-2, соединение $Ti(OH)_4$ не обнаружено [292-293]. При изучении продукта гидролиза в системе $TiCl_4$-$(NH_4)_2CO_3$-H_2O показано, что отношение OH^-/Ti^{4+} в свежевыделенных осадках постоянно и близко к двум. После 15 суток (старение) это отношение близко к единице и сохраняется без изменения в течение 4 месяцев [294].

На основании данных ПМР-спектроскопии сделаны выводы, что при осаждении ГДТ образуются полимеры, отщепляющие при старении воду по схеме:



Авторы полагают [295], что соединение состава $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ является нестойким, не образующим кристаллической структуры. Это соединение подвержено старению, представляющее собой самопроизвольный процесс дегидратации, при котором происходит соединение титанокислородных цепочек за счет реакции оляции и оксоляции и формирование слоистой структуры, приводящее к образованию структуры анатаза. Процесс старения можно приостановить, если хранить осадки в контакте с щелочными растворами. Количество гидроксильных групп в постаревшем ГДТ зависит от числа образовавшихся слоев. Устойчивыми продуктами старения являются метатитановые кислоты состава $Ti_{1.8}(OH)_{0.4} \cdot 0.8H_2O$.

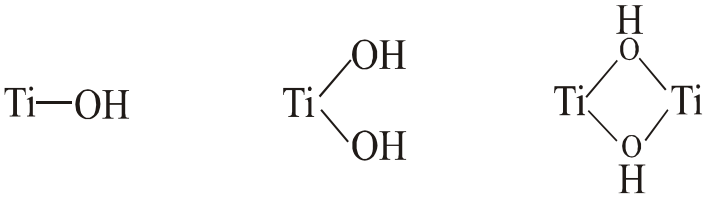
В работе [296] показано, что продукты гидролиза растворов титана(IV) можно рассматривать как гидроксооксосоединения с основными структурными элементами ≡Ti-O-Ti≡ и поверхностными группами ≡Ti-OH. В случае аморфных продуктов, последние могут быть также мостиковыми (оловая связь). Размеры гомогенных областей координации титаном кислорода будут определять положение того или иного соединения в непрерывном ряду гидроксооксосоединений титана(IV) от гидроксо-оксокомплексов в растворе до диоксида титана.

Другая точка зрения на состав и строение ГДТ [297] основывается на том, что старение заключается не в полимеризации, а в росте и агломерации первоначальных частиц.

Трудности при изучении такого сложного соединения не позволяют сделать однозначный вывод о составе и строении ГДТ.

Для понимания природы воды в ГДТ важен вопрос об обратимости процесса гидратации. При изучении циклов дегидратация-регидратация показано [299], что регидратация является частично обратимой и зависит от степени кристалличности образца. Одним из наиболее перспективных методов изучения состояния воды в ГДТ является метод протонного

магнитного резонанса, позволяющий сделать вывод о взаимном расположении протонсодержащих групп и их относительном количестве. При сопоставлении результатов ПМР для ГДТ различных структурных модификаций было обнаружено, что для аморфного ГДТ плотность поверхностных OH^- групп в два раза меньше, чем для кристаллического. Показана возможность существования трех кислородно-водородных группировок:



Авторы рассматривают образование ОН-групп как локализацию элементов диссоциации воды (OH^-, H^+) на координационно-ненасыщенных местах поверхности оксида. Первые два типа ОН-групп фиксированы на атомах титана, дополняют его координацию до шести и имеют избыточный отрицательный заряд. Третий тип гидроксильных групп образован дополнением протона к атому кислорода двух координированному атому титана. Они являются мостиковыми и обладают избыточным положительным зарядом, т.к. в целом поверхность TiO_2 электронейтральна.

Согласно литературным данным, в настоящее время можно считать установленным полимерное строение ГДТ. Весьма вероятно сохранение гидроокисью титана в большей или меньшей степени структуры кристаллического TiO_2. В образцах гидроокиси титана размеры гомогенных областей координации титаном кислорода будут определять положение того или иного соединения в непрерывном ряду гидроксосоединений титана(IV) от гидроксокомплексов до двуокиси титана [296]. Этот вывод обобщает разнородные и противоречивые данные, полученные разными авторами.

6.2. Получение гидратированного диоксида титана из растворов сульфата титана(IV)

Вопросам получения и изучения свойств ГДТ посвящено немало публикаций [299-302]. Авторы работ отмечают, что строение ГДТ зависит от природы исходных растворов, его концентрационных параметров, методов и режимов осаждения продукта.

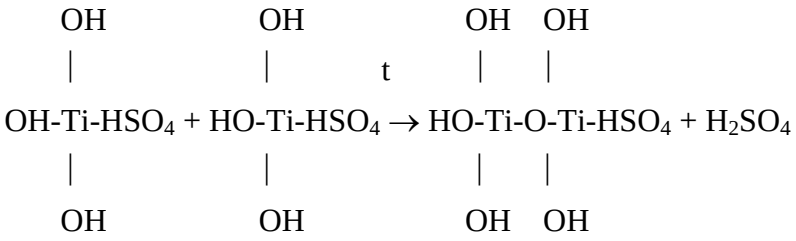
Существуют два основных метода осаждения ГДТ: термический гидролиз и щелочная нейтрализация растворов титана (IV). Термогидролиз солей титана (IV) протекает путем постепенного отщепления протонов от исходных гексоаквакомплексов титана с образованием многоядерных форм, соединяющихся в макромолекулярные структуры.

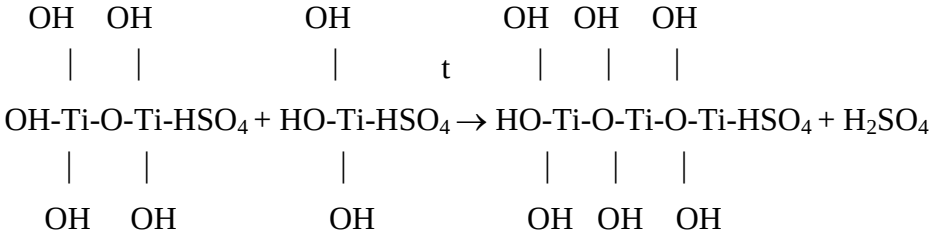
Физико-химические свойства и состав гидроксида титана, образующегося при гидролизе сульфатных растворов титана(IV), непостоянны и зависят от условий его получения.

Согласно данным Лунгрена [303], гидротермальный гидролиз сернокислых растворов титана в запаяных ампулах приводит к образованию основного сульфата титана $TiOSO_4 \cdot H_2O$ как промежуточного продукта гидролиза. Структура этого соединения представлена в виде зигзагообразных цепей $(-Ti-O^{2+}-)_n$, связанных между собой сульфатными группами. При проведении полного гидролиза основного сульфата титана образуется гидроокись, имеющая структуру анатаза. В работе [299] отмечается, что ГДТ, выделенный термическим гидролизом из сульфатных растворов, соответствует формуле $TiO_x(SO_4)_y(OH)_z \cdot nH_2O$, а из сульфатно-аммонийных растворов – $[(TiO_x(SO_4)_y(OH)_z] \cdot (NH_4)_m \cdot nH_2O$, где x, y, z, m, n не являются целыми числами, и химический состав гидратированных прекурсоров изменяется в широких пределах. Кроме того, структура его может иметь как аморфную природу, так и кристаллическую [304].

Существует несколько точек зрения, по-разному объясняющих механизм термогидролиза сульфатных растворов Ti(IV). Одни авторы [303] считают, что в концентрированных растворах (2-2.5 моль/л TiO_2) гидроксокомплексы Ti(IV) связаны в полимерные ассоциаты. При нагревании таких растворов на первой стадии происходит деполимеризация ассоциатов с одновременной диссоциацией многомерных гидроксокомплексов на поликатионы Ti(IV) и анионы SO_4^{-2}. Затем следует переход гидроксокомплексов в оксокомплексы с образованием связи Ti-O-. При этом уменьшается заряд частиц, происходит потеря агрегативной устойчивости, что является причиной выделения Ti(IV) в виде гидратированного осадка. Другая модель гидролиза Ti(IV) предполагает образование в растворе первичных частиц ГДТ, из которых после отщепления воды, формируется немицеллярный гидроксид титана, который

служит зародышем для образования и роста мицелл за счет водородных связей. По достижении мицеллами некоторой критической величины рост прекращается и начинается их коагуляция [305]. В работе [306] механизм образования ГДТ в сульфатных растворах Ti(IV) трактуется следующим образом. Количество связанных с Ti(IV) гидроксид-ионов при нагревании уменьшается пропорционально росту связанных с Ti(IV) сульфат-ионов. На первой стадии идет гидролитический процесс превращения сульфатометатитановой кислоты в сульфоортотитановую, а на второй – поликонденсация их по схеме:





Выделяющаяся при гидролизе серная кислота сдвигает равновесие влево и гидролиз замедляется. В этих условиях новый толчок для гидролиза можно осуществить путем введения «зародышей» или разбавлением гидролизной массы водой. Предпочтение того или другого механизма гидролиза зависит от исходного состава раствора, продолжительности и температуры процесса.

Во многих публикациях приведены результаты по «старению» ГДТ под воздействием времени и температуры [307-308]. Под «старением» понимается самопроизвольная дегидратация, при которой происходит соединение титано-кислородных цепей с образованием пространственной структуры.

На структуру и фазовый состав ГДТ существенное влияние оказывают концентрация титана(IV) и серной кислоты в растворе. Исследование образцов ГДТ, выделенных из концентрированных и разбавленных сернокислых растворов, показало [309], что различия в их строении

проявляются в размере и плотности упаковки агрегатов, а также удельной поверхности синтезированных образцов. Так при C_{TiO_2} – 110 г/л размер кристаллов ГДТ равен 60-90 Å, а при C_{TiO_2} – 230-240 г/л – 130-200 Å. Снижение кислотности раствора увеличивает скорость первой стадии гидролиза (образование гидроксо-оксо-комплексов и полиионов из них), что приводит к замедлению процесса образования частиц и их коагуляции и соответственно дисперсность ГДТ уменьшается. Увеличение кислотности, напротив, замедляет первую стадию гидролиза и ускоряет вторую, что приводит к образованию более крупных частиц. Как правило, стадии гидролиза перекрываются, что ведет к образованию полидисперсного осадка ГДТ.

При всём многообразии научной информации до сих пор мало работ посвящено изучению первой стадии процесса, так называемого «скрытого» гидролиза титана(IV), когда в системе происходят преобразование молекулярно-дисперсного титана(IV) в гидроксо-оксокомплексы, их объединение в ассоциаты и рост последних до коллоидных размеров. Гетерогенный характер системы визуально не наблюдается. Именно для этого состояния системы наиболее характерна обратимость процесса «кристаллизация – растворение», что позволяет регулировать размер частиц путём изменения температурного и временного режима, добавкой «зародышей». Для возможности управления кинетикой фазообразования нами были изучены механизм и кинетика формирования дисперсной фазы в гидротермальных условиях в сульфатных растворах титана(IV) [310].

Для осаждения титана(IV) в виде гидроксида методом термического гидролиза использовали свежеприготовленные растворы СТМ с концентрацией титана в пересчёте на TiO_2 50-200 г/л (0.625-2.5 моль/л), в которых отношение концентраций активной серной кислоты (сумма связанной с титаном(IV) и свободной) к диоксиду титана изменялось от 1.3 до 2.1 (далее кислотный фактор – к.ф.). Содержание кислоты корректировали добавкой концентрированной серной кислоты марки ХЧ. Исследуемый раствор заливали в герметичную колбу, помещали её в термостат и выдерживали при температуре 50, 75 и 100^{o}C в течение 5 часов. По окончании заданного промежутка времени раствор резко охлаждали и

определяли его вязкость, стабильность, а также содержание различных форм титана(IV).

Для определения динамической вязкости использовали жидкостной вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 2мм (постоянная вискозиметра К=0.009146). Показатель – продолжительность истечения заданного объёма анализируемого раствора через капилляр измеряли секундомером. Расчёт показателя динамической вязкости (в сП.) осуществляли по формуле:

$\eta_{дин\ р\text{-}ра} = \rho\ \tau\ К$; $\eta_{дин\ р\text{-}ля} = \rho_o \tau_o К$, где

ρ и ρ_o – соответственно плотность раствора и растворителя (растворитель – раствор серной кислоты с концентрацией равной концентрации кислоты в растворе), г/см^3, τ и τ_o – продолжительность истечения жидкости соответственно раствора и растворителя, сек.

Значение относительной вязкости рассчитывали как отношение динамических вязкостей раствора и растворителя [311]. Стабильность раствора характеризует его устойчивость к гидролизу при разбавлении водой 1 мл исследуемого раствора. Количество воды прилитой к раствору, которое вызывает появление опалесценции в анализируемой системе, принимается за показатель стабильности (С, усл.ед).

Определение форм титана(IV), существующих в сульфатном растворе, проводили по известной методике с использованием фотоколориметра КФК-2 [89].

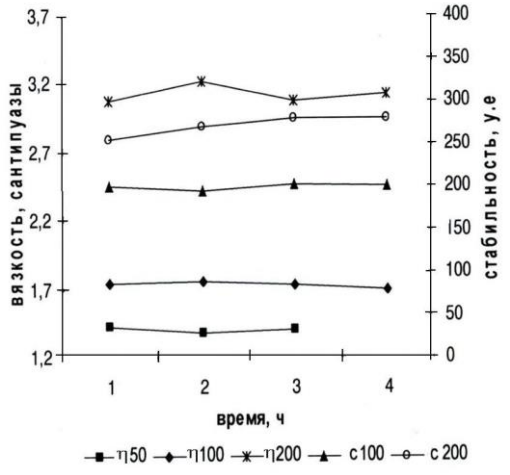
Интерпретация полученных результатов базируется на ранее полученных данных о термическом гидролизе раствора сульфата титана(IV), где схема гидролиза принципиально выражается следующим образом:

Р.а титан(IV)$\rightarrow$ассоциаты(пассивные формы)$\rightarrow$агрегаты$\rightarrow$коллоидные формы$\rightarrow$коагуляция с образованием гидроксида титана(IV) [312].

Первая стадия гидролиза, связана с укрупнением моночастиц титана(IV) и образованием гидроксокомплексов с последующим преобразованием их в полиядерные частицы, которые далее образуют агрегаты. Исследование этой стадии проводили при комнатной температуре, при 50^{o}С и 75^{o}С. Продолжительность выдержки исследуемого объекта при указанной температуре – 5 ч. Исходные данные по растворам и результаты, полученные при их гидротермической выдержке, приведены в таблице 6.1.

Изменение вязкости и стабильности растворов сульфата титана(IV) при указанной выдержке и температуре представлены на рисунке 6.1 и 6.2.

1



2

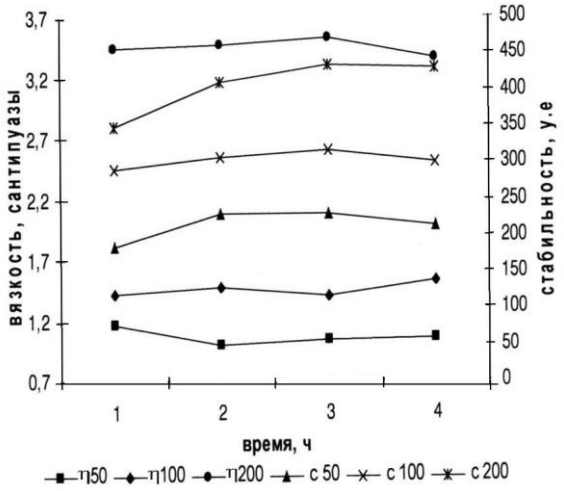


Рисунок 6.1 – Изменение стабильности и вязкости раствора сульфата Ti(IV) в гидротермических условиях (t =50^{o}C). 1 – к.ф.=1,3; 2 – к.ф.=2.1

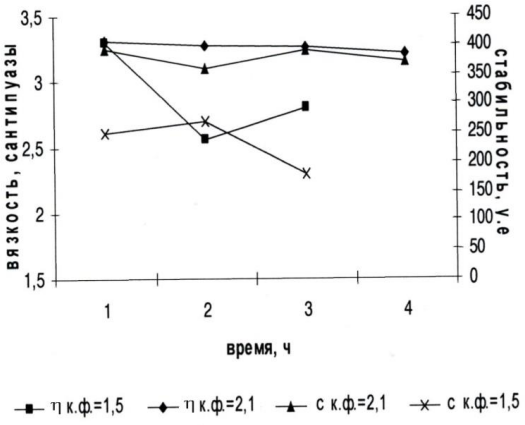


Рисунок 6.2 – Изменение стабильности и вязкости раствора с концентрацией 200 г/л TiO_2 в гидротермических условиях (t-75^{o}C)

Стабильность исходного раствора сульфата титана(IV) повышается с увеличением концентрации Ti(IV) и свободной серной кислоты. При низкой кислотности разбавленного раствора сульфата титана(IV) – 50 г/л TiO_2 (к.ф. 1.3) – стабильность его при термовыдержке уменьшается тем быстрее, чем выше температура (рисунки 6-1 и 6-2). Так, при 75^{o}C после выдержки в течение 1ч в системе формируется твердая фаза. Повышение кислотности раствора сопровождается повышением его агрегативной устойчивости. При этом показатель стабильности при 50^{o}C практически не меняется в процессе термовыдержки. Однако подъем температуры даже при повышенном

содержании в растворе кислоты приводит к резкому снижению его стабильности, что вызывает спонтанное формирование гидроксидного осадка (рисунок 6.2).

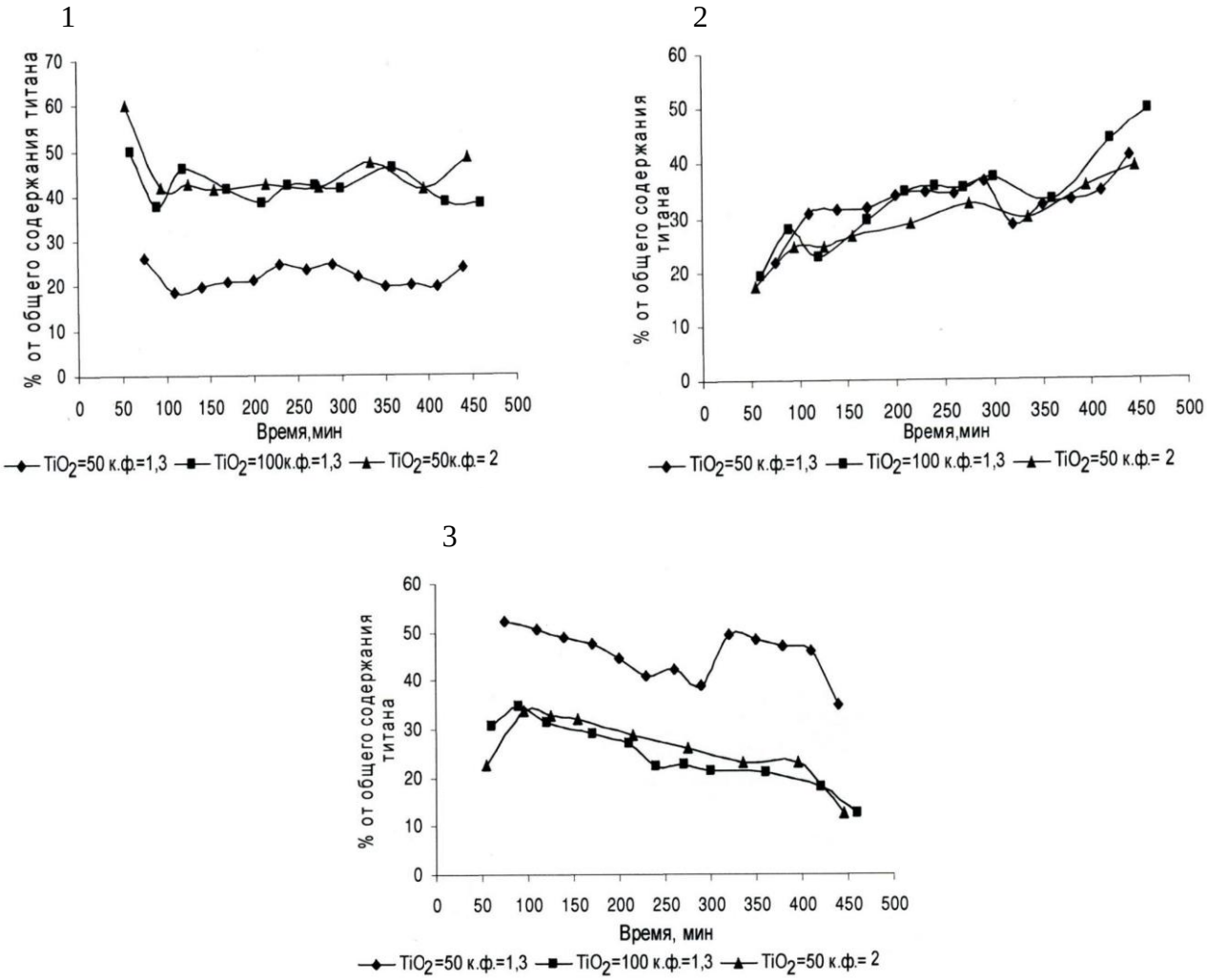


Рисунок 6.3 – Изменение форм Ti(IV) в сульфатном растворе в процессе выдержки его при t – 50°С: Формы Ti(IV): 1 – р.а, 2 – п, 3 – к

Поведение титана(IV) и изменение его различных форм при выдержке растворов в гидротермических условиях (t-50°С) представлено на рисунке 6.3.

Содержание пассивного титана(IV) практически не зависит от кислотности исходного раствора и содержания в нем TiO_2. Реакционно-активные формы титана(IV) (р.а) стабилизируются с повышением кислотности. Аналогичное влияние на стабильность р.а оказывает и повышение концентрации в растворе TiO_2. При приблизительно равном количестве в изучаемых системах пассивного титана(IV), количество титана(IV) в коллоидном состоянии быстро увеличивается при низкой

концентрации титана(IV) в исходном растворе, что свидетельствует о более высокой скорости формирования агрегатов с образованием коллоидных частиц. Заметный скачок количества коллоидного титана(IV) в системе, отмеченный через 300 мин термовыдержки, свидетельствует, по-видимому, о том, что равновесие в обратимой схеме «кристаллизация – растворение» сдвигается влево, чему способствует накопление «зародышей» на предыдущей стадии формирования твердой фазы [313]. Полученные данные коррелируют с данными изменения вязкости и стабильности изучаемых систем. На основании полученных данных сделан вывод, что структурное преобразование монодисперсных сульфатных комплексов Ti(IV) включает стадии перехода их в гидроксо-оксокомплексы, объединение последних в ассоциаты, укрупнение их до размера коллоидных частиц. Этот механизм практически не зависит от исходного состава раствора, различается лишь скорость перечисленных стадий и соответственно размер частиц формирующейся при этом твердой фазы.

В таблице 6.1 представлены данные по составу твердых фаз, формирующихся в процессе термовыдержки исследуемых систем. Для исследования состава и строения осадков их отмывали от маточной жидкой фазы водой и далее спиртом, после чего сушили на воздухе.

Таблица 6.1 – Характеристики твердых фаз, формирующихся при термовыдержке растворов сульфата титана

TiO_2, г/л	К.ф.	Т, ^oC	$S_{уд}$, $м^2/г$	ρ, $г/см^3$	Влаж-ность, %	ППП, %	d, нм	TiO_2/H_2O, моль	E_{Cs}, мг/г
50	1.3	50	51.3	3.07	7.2	30.8	38.0	1.99	28.3
50	1.3	75	86.5	2.92	8.3	35.9	23.8	2.49	29.1
50	2.0	75	120.2	2.81	10.3	39.7	11.8	2.94	31.8
100	1.3	75	156.3	2.85	10.1	48.2	57.0	4.12	32.7
100	1.5	75	150.1	2.54	9.2	46.3	47.2	3.84	38.5
100	1.75	75	136.8	2.65	8.7	42.1	16.4	3.25	31.2
100	2.0	75	105.2	3.0	6.7	40.3	12.8	2.99	30.1
200	1.3	75	206.9	2.93	8.4	39.6	10.0	2.91	39.2
200	1.5	75	89.0	2.96	9.3	35.6	23.7	2.47	28.7

Физико-химические исследования осадков показали различие их фазового состава, строения и размера частиц. С помощью растрового микроскопа получено изображение двух осадков ГДТ, отличающихся морфологией, размерами агрегатов и составляющих агрегаты частиц (рисунок 6.4).

а б

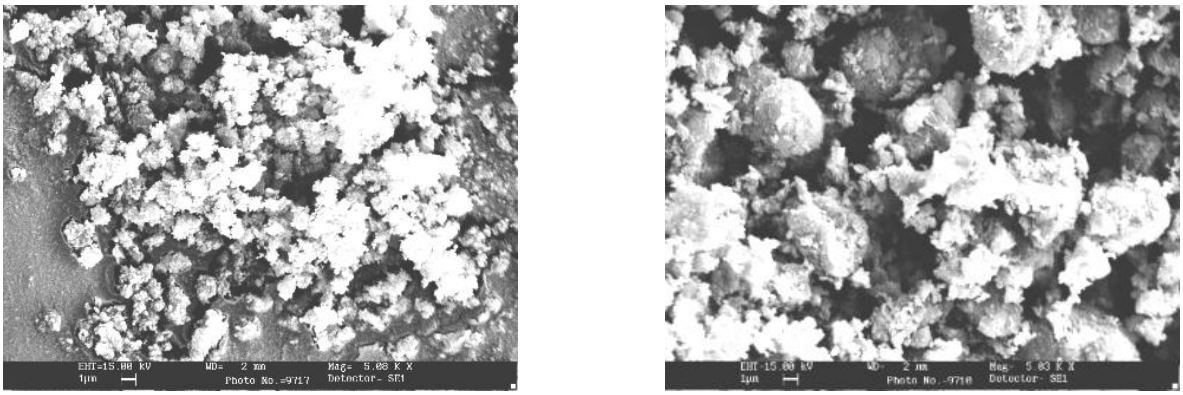


Рисунок 6.4 – СЭМ изображение образцов ГДТ, выделенных при 75°С из раствора с концентрацией 200 г·л$^{-1}$ TiO_2:
при к.ф. 1.5(а) и 1.3(б)

Определены потери при высушивании осадков (105°С – влажность) и потери при прокаливании – ППП (850°С). БЭТ методом по изотермам адсорбции-десорбции азота определена удельная поверхность частиц твердой фазы (дегазация проб проводилась при 130°С). Рассчитана также плотность осадков и приближённый радиус частиц.

Осадки представляют собой гидратированный диоксид титана – $TiO_2 \cdot xH_2O$, в котором вода входит в структуру и также содержится в виде водного маточника (влажность). Если показатель влажности осадков изменяется в небольшом интервале (7-10 мас.%), то потери массы при их термообработке – 850°С изменяются в значительном диапазоне, от 30 до 48 мас.%. Это свидетельствует о структурном различии, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Все образцы исследуемых осадков состоят в основном из рентгеноаморфной фазы. Однако в некоторых осадках отмечено присутствие примесной фазы со структурой анатаза, количество этой фазы составляет 2-10% от общей массы осадка. Отмечено, что доля этой фазы повышается в осадках, выделенных при термовыдержке растворов с

концентрацией TiO_2 – 50 г/л при их кислотности, соответствующей к.ф.=1.3 (в растворе практически отсутствует свободная серная кислота), а также из кислого концентрированного по титану(IV) раствора. Эти пробы характеризуются меньшей степенью гидратации, чем остальные, они более плотные по структурной упаковке, о чём свидетельствует невысокое значение их удельной поверхности.

Размер частиц рассчитывали по формуле:

$r = 3/S_{уд} \cdot \rho$, где ρ – плотность осадка.

Размер частиц твердой фазы (радиус), в составе которой примесной фазой является анатаз, изменяется в пределах 11-19 нм, аморфные осадки состоят из частиц, размер которых в зависимости от концентрации исходных растворов и температуры гидротермического процесса колеблется от 4.9 до 28.5 нм. Регулируя температурный режим обработки растворов сульфата титана(IV), можно синтезировать прекурсоры, имеющие наноразмерные зерна (5–30 нм) и развитую поверхностную морфологию, что позволяет получать из них малогидратированный диоксид титана с заданными свойствами.

Сорбционная емкость полученных материалов по отношению к катиону цезия невысокая и составляет 28-38 мг/г, при этом следует отметить, что осадки, выделенные при низком кислотном факторе, обладают лучшей сорбционной способностью.

Термогидролиз раствора сульфата титана (IV) с концентрацией 100 г/л и к.ф.=1.3 сопровождается формированием осадка, в состав которого входит анатаз и рутил. При этом, чем продолжительнее термовыдержка, тем больше количество кристаллической фазы (рисунок 6.5). Большая концентрация протонов и сульфатных анионов катализируют процесс сшивки структуры гидроксида титана с образованием кристаллического диоксида титана.

Известно, что кристаллический диоксид титана обладает более низкой сорбционной способностью по сравнению с аморфными ГДТ [302]. Полученные данные по сорбции катиона цезия, показывают, что емкость образцов с высокой долей кристалличности не превышает 10-12 мг/г.

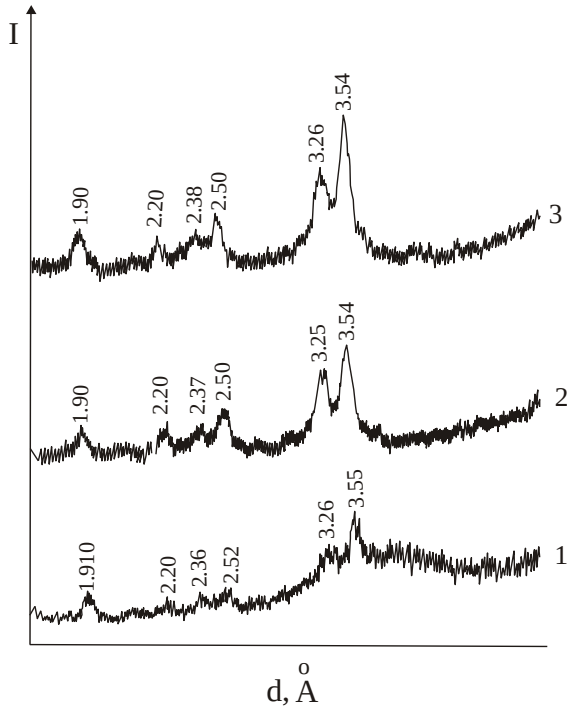


Рисунок 6.5 –
Рентгенограммы твердой фазы,
выделенной из раствора сульфата титана
при 100°С. Термовыдержка: 1 – 0.5 ч;
2 – 2.5 ч; 3 – 5 ч

Аморфные ГДТ получают щелочной нейтрализацией с использованием гелевого и золь-гель метода. Гелевый метод основан на осаждении ГДТ из раствора его соли с последующей отмывкой и обезвоживанием гелеобразного осадка [315-316]. Поверхностные и ионообменные свойства осажденных ГДТ во многом определяются природой осадителя и pH осаждения. К сожалению, далеко не во всех работах указывается значение pH осаждения, являющегося очень важным фактором, который влияет на величину обменной емкости. Это влияние может быть обусловлено увеличением плотности поверхности гидроксильных частиц при повышении щелочности среды, получением более рыхлых структур, вследствие значительной сорбции катионов осадителя непосредственно из маточного раствора.

Так, изучая механизм осаждения ГДТ, авторы [317] пришли к выводу, что образование поровой системы ассоциируется с удалением лигандов воды из сольватных катионов $Ti(H_2O)_6^{4+}$ и сопровождается образованием гидроксо- и оксосвязей между соседними ионами титана(IV). При нейтрализации происходит полимеризация гидролизованных частиц с образованием макромолекулярного геля с более или менее открытой структурой, зависящей от степени поперечного сшивания. Повышение значения pH осаждения от 3.5 до 9.3 ведет к изменению пористости материала от мезопористого к микропористому, что обусловлено увеличением степени конденсации ГДТ. В результате образуются крупные

агрегаты частиц, которые содержат большое число обменных центров на единицу площади. При значении pH осаждения ниже 5 конечные продукты образованы из маленьких агрегатов с большой наружной поверхностью, но у которых степень полимеризации и поперечного сшивания низкая, а следовательно, небольшое число обменных групп. К этому выводу пришли и авторы работы [316], показав, что при значениях pH осаждения 8-9 конечные продукты обладают микропористой структурой и высокими значениями сорбционной емкости. Согласно результатам Bonzack [318] максимальной удельной поверхностью, объемом и радиусом пор, а также сорбционными свойствами обладает продукт, осажденный при pH=6, т.е. вблизи изоэлектрической точки.

Многие авторы, синтезируя ГДТ в схожих условиях, получают продукты различного состава и свойств. Очевидно, что щелочная нейтрализация – процесс самопроизвольный и неуправляемый, поэтому этим методом достаточно сложно синтезировать ГДТ с заданными свойствами.

Золь-гель процесс состоит из следующих основных стадий: получение водного золя гидроксида металла, гелирование капель золя в раствор осадителя, отмывки и сушки гель-сфер [319-322]. В золь-гель процессе стадии получения золя и геля разделены во времени, в результате гель-сферы образуются из сформированных первичных частиц, обладают механической прочностью и эластичным скелетом, позволяющим сохранить форму гранул при проведении операций промывки и сушки. Все это обеспечивает получение гидроксидов металлов в виде сферических, механически прочных гранул заданного размера с воспроизводимыми свойствами.

Возможные методы получения золей ГДТ: частичная нейтрализация кислых растворов и солей щелочью или аммиаком и электродиализное удаление оставшейся кислоты их водных растворов металлов. В результате уменьшения концентрации кислоты углубляются гидролиз и полимеризация гидроксокомплексов металлов, и образуется золь ГДТ [321-322]. Следует отметить, что при электролизе хлористых растворов титана(IV) золи являются неустойчивыми и уже при мольном отношении Cl/Ti =2 из раствора выпадает гидролизная двуокись титана рутильной модификации [321].

Наиболее известный золь-гель синтез заключается в получении золей алкоксидов металлов с последующим формированием сферических частиц при капельном диспергировании в органические растворы [323-325].

Использование дорогих металлорганических соединений и сложное аппаратурное оформление является недостатком этого способа.

Анализ литературных данных методов получения ГДТ свидетельствует, что, несмотря на разнообразие способов получения гидратированных оксидов металлов, все они имеют существенные недостатки. При термогидролизе конечные продукты обладают низкой сорбционной емкостью. Серьезным недостатком щелочной нейтрализации является невозможность регулирования фазообразования. Стадии преобразования первичных частиц протекают не последовательно, а параллельно друг другу. 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.

В связи с этим исследована возможность использования нового метода для синтеза сферогранулированного ГДТ, а также научно обоснованы оригинальные технологические приемы, обеспечивающие получение сорбента на основе ГДТ с высокими ионообменными свойствами.

6.3. Изучение условий синтеза сферогранулированного гидратированного диоксида титана

Для получения титансодержащего золя использовали растворы титановых солей – СТМ и СТА, которые являются полупродуктами комплексной переработки титансодержащего минерального и техногенного сырья [3]. Концентрацию титана в исходном растворе варьировали от 54 до 110 г/л по TiO_2. В титановый раствор постепенно при перемешивании вводили 10% раствор аммиака до достижения массового отношения H_2SO_4/TiO_2 равного 0.1-0.5, что соответствует pH – 2-3.5. Образовавшаяся коллоидная система состоит из титанового золя переменного состава $TiO_{1+x}(OH)_{2(1-x)}$ ($x<1$) с размером частиц от 1 до 100 нм [300]. Для получения узкого фракционного состава проводили пептизацию золя нагреванием до температуры 65-70^oC в течение 1 часа, а последующую стабилизацию коллоидного раствора осуществляли выдержкой его в течение 2 часов, после чего раствор резко охлаждали до комнатной температуры. В названных условиях протекают реакции оляции и оксоляции немицелярного ГДТ [326].

Содержание (%) коллоидной части (кол.ч) в золе определяли введением в аликвоту золя концентрированной HCl до достижения $V_{аликв}$:V_{HCl}= 1:1. Из образовавшейся суспензии фильтрованием отделяли осадок и в фильтрате определяли остаточную концентрацию титана(IV). Расчет проводили по формуле:

$A=(C_o - C_к)/C_o \cdot 100$,

где А – количество коллоидной части титана в золе, %; C_o – содержание TiO_2(г/л) в исходном титановом растворе; $C_к$ – содержание TiO_2 (г/л) в фильтрате.

Гелирование золя проводили без принудительного нагревания путем капельного диспергирования его в концентрированный раствор аммиака с образованием осадка в виде гель-сфер. Осадок отделяли от жидкой фазы, удаляли из него маточный раствор вначале промывкой 5% раствором NH_4OH, а затем водой, после чего осадок сушили на воздухе с получением конечного продукта.

Важную роль при формировании структуры и ионообменных свойств ГДТ играет концентрация титана(IV) в исходном растворе. Из растворов СТМ и СТА с различной концентрацией титана(IV) были получены устойчивые коллоидные системы в виде золей, которые отличались содержанием в них коллоидной части, изменяющейся в пределах 50-80% [327]. Коллоидные частицы титана 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.

Из данных таблицы 6.2 видно, что с ростом в исходном растворе концентрации титана(IV) снижается содержание TiO_2 в ГДТ, соответственно повышается содержание NH_4^+ и воды. Формирование такого ГДТ при гелировании происходит из мелких ассоциатов с минимальной степенью сшивки между соседними атомами титана, что приводит к увеличению в осадке терминальных OH^- - групп.

Таблица 6.2 – Условия синтеза и состав ГДТ

№ п/п	Условия синтеза		Состав ГДТ, (моль)				
	TiO_2 исх, г/л,	кол.ч, %	TiO_2	NH_4^+	H_2O	H_2O/TiO_2	NH_4^+/TiO_2
СТА							
1	54	50	0.96	0.21	1.22	1.27	0.22
2		60	0.97	0.16	1.21	1.25	0.17
3		80	0.97	0.12	1.17	1.21	0.13
4	84	50	0.93	0.24	1.33	1.43	0.26
5		60	0.93	0.17	1.32	1.41	0.18
6		80	0.93	0.13	1.29	1.39	0.14
7	110	50	0.80	0.27	1.72	2.15	0.34
8		60	0.81	0.19	1.72	2.13	0.23
9		80	0.83	0.13	1.75	2.11	0.16
СТМ							
10	54	50	0.95	0.19	1.11	1.19	0.20
11		60	0.96	0.15	1.12	1.17	0.16
12		80	0.99	0.13	1.08	1.15	0.13
13	84	50	0.94	0.20	1.16	1.23	0.21
14		60	0.95	0.16	1.14	1.20	0.17
15		80	0.96	0.13	1.12	1.17	0.14
16	110	50	0.92	0.22	1.25	1.36	0.24
17		60	0.92	0.17	1.23	1.34	0.18
18		80	0.92	0.12	1.21	1.31	0.13

ТГА анализ таких образцов не позволяет определить в них количество свободной и связанной воды, поскольку процессы дегидратации, удаления аммиака и кристаллизации протекают не последовательно. Однако на основании данных ТГА (рисунок 6.6) следует, что кристаллизация анатаза в образцах, с повышением концентрации титана в исходных растворах, смещается от 410°С до 452°С. Причиной тому, по видимому, является адсорбированный на поверхности частиц ион аммония, который взаимодействует с титаном(IV) давая соединения типа $Ti\text{-}ONH_4$ или (и) $Ti\text{-}OH\cdot NH_3$, препятствующие образованию анатаза [328].

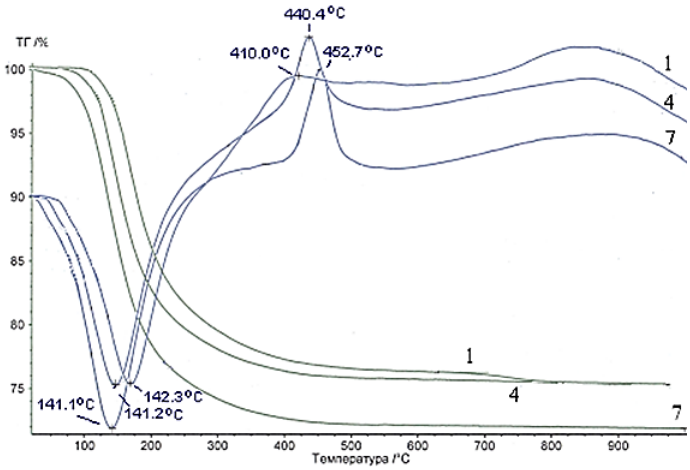


Рисунок 6.6 – Данные ДТА и ТГА анализа для образцов ГДТ. Нумерация образцов соответствует нумерации синтеза в таблице 6.3

Степень адсорбции аммония зависит от строения коллоидных частиц. Чем выше в золе содержание коллоидного титана, тем ассоциаты, образованные посредством оксокомплексов, более крупные и, соответственно, тем меньше концевых OH^- групп, способных образовывать соединения с аммонием. Такие частицы имеют менее разветвленную структуру, а следовательно они менее гидратированы. Установлено, что ГДТ, полученные из аммонийной соли СТА содержат больше ионов аммония и степень их гидратации меньше по сравнению с ГДТ, полученными из СТМ.

Концентрацию OH^- групп в ГДТ определяли по фторидной методике [161]. Влияние концентрации титана(IV) в исходном растворе на количество в ГДТ терминальных и мостиковых OH^- групп, связанных с титаном, представлено в таблице 6.3 и рисунке 6.7.

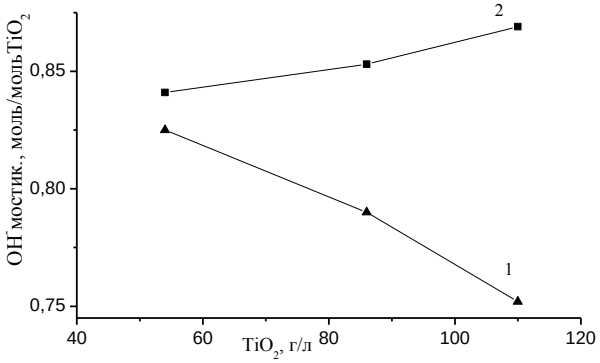


Рисунок 6.7 – Изменение содержания мостиковых ОН-групп в ГДТ от концентрации титана (IV) в исходном растворе: 1 – СТА, 2 – СТМ

Таблица 6.3 – Влияние содержание OH^- групп в ГДТ на сорбционную емкость

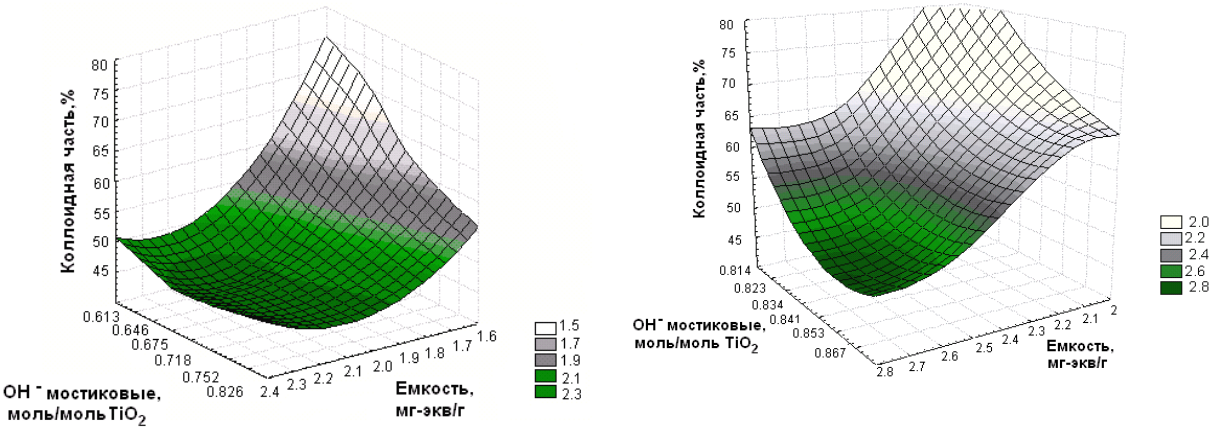
№ пробы	OH^- терминальные		OH^- мостиковые		OH^- общие		Емкость, мг-экв/г	
	мг-экв/г	моль/моль TiO_2	мг-экв/г	моль/моль TiO_2	мг-экв/г	моль/моль TiO_2	Cs^+	Sr^{2+}
СТА								
1	1.40	0.107	5.55	0.826	6.95	0.909	0.74	2.33
2	1.25	0.097	4.10	0.718	5.35	0.815	0.61	2.11
3	1.18	0.091	3.17	0.646	4.35	0.737	0.53	1.28
4	1.59	0.138	8.11	0.790	9.70	0.928	0.66	2.35
5	1.43	0.106	8.32	0.711	9.75	0.825	0.49	2.28
6	1.31	0.097	5.82	0.613	7.13	0.710	0.46	1.53
7	2.84	0.207	10.76	0.752	13.60	0.959	0.63	2.42
8	2.35	0.172	9.80	0.675	12.15	0.847	0.47	2.55
9	1.45	0.099	8.16	0.541	9.41	0.640	0.46	1.41
СТМ								
10	0.83	0.062	9.75	0.841	10.63	0.903	0.78	2.50
11	0.45	0.055	9.72	0.823	10.17	0.878	0.74	2.47
12	0.38	0.054	9.38	0.814	9.76	0.868	0.71	2.12
13	0.95	0.053	11.45	0.853	12.42	0.906	0.75	2.97
14	0.77	0.049	11.69	0.841	12.46	0.898	0.75	2.56
15	0.67	0.042	11.74	0.836	12.41	0.878	0.74	2.13
16	0.98	0.040	12.47	0.869	13.45	0.909	0.72	2.98
17	0.55	0.038	13.0	0.867	13.55	0.905	0.71	2.89
18	0.50	0.037	13.3	0.843	13.8	0.880	0.58	1.95

Согласно полученным данным, с повышением коллоидного титана(IV) в золе уменьшается общее количество OH^- групп в ГДТ за счет образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством мостиковых Ti-O-Ti- связей. Повышение концентрации титана(IV) в исходном растворе ведет к увеличению количества OH^- групп в ГДТ за счет роста терминальных гидроксильных групп при его синтезе из растворов СТА и мостиковых OH^- групп при синтезе из растворов СТМ. Этот факт обусловлен присутствием аммонийного иона в золе, полученном из

раствора СТА препятствующем конденсации комплексов, с образованием оксомостиков за счет оляции гидроксидных связей [328].

Сорбционная способность ГДТ как ионообменного материала определяется поверхностными свойствами его частиц и количеством OH^- групп, которое в свою очередь зависит от содержания коллоидного титана в золе. Лучшей диссоциацией по кислотному типу должны обладать структуры со связью титана(IV) через оловые мостики (за счет подвижного протона). У концевых Ti-OH групп способность к протонизации слабее, они более склонны к проявлению основных свойств.

На рисунке 6.8 приведены диаграммы, построенные в координатах «состав-свойство», где в виде поверхностей изображена зависимость между природой OH^- групп и сорбционными свойствами ГДТ. Согласно полученным данным, сорбционная емкость по Sr^{2+} для образцов ГДТ, полученных из СТМ выше, чем для образцов, полученных из СТА, что обусловлено природой OH^--групп. В продуктах, полученных из СТМ большее содержание мостиковых групп. Связь H^+ -ионов с кислородом в таких группах ослаблена за счет сильной поляризации катионами титана (IV), что приводит к повышению их протолитических свойств, а следовательно, к увеличению ионообменной способности. Вместе с тем для всех образцов характерно уменьшение сорбционной способности с увеличением коллоидного титана в золе, несмотря на повышение концентрации пассивных OH^- групп, что связано с изменением пористости образцов.



а б

Рисунок 6.8 – Диаграмма сорбционной емкости ГДТ в зависимости от состава золя СТА(а) и СТМ(б)

Анализ пористости полученных образцов (таблица 6.4) показал, что увеличение концентрации титана(IV) в исходном растворе и содержания коллоидного титана в золе, сопровождается увеличением удельной поверхности образцов.

Таблица 6.4 – Поверхностные свойства ГДТ

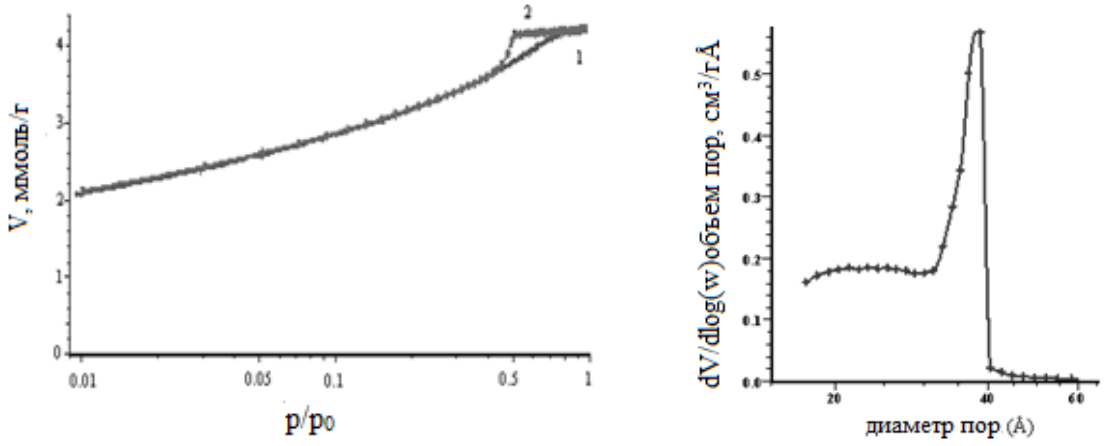
№ образца	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, % от $V_{пор}$	$D_{ср}$, Å
СТА					
1	147.1	0.0801	0.0067	8.6	26.9
2	254.3	0.1029	0.0107	10.4	25.9
3	267.1	0.1054	0.0126	12.0	24.9
7	236.9	0.0822	0.0118	14.3	27.4
8	272.9	0.1045	0.0159	15.2	26.2
9	281.3	0.1066	0.0174	16.3	24.4
СТМ					
10	163.1	0.0781	0.0043	5.5	28.2
11	169.4	0.0806	0.0056	7.0	26.9
12	175.8	0.1015	0.0066	8.0	25.1
16	167.1	0.0685	0.0107	10.5	29.0
17	173.2	0.0829	0.0094	11.3	28.1
18	251.8	0.0841	0.0104	12.4	27.6

При этом увеличивается доля микропор, а средний диаметр пор уменьшается. Очевидно, что состав исходного раствора оказывает определяющее влияние на текстурные свойства ГДТ. Формирование поровой системы начинается уже в процессе получения золя в растворе, который заключается в образовании гидроксо- оксо связей между соседними атомами титана(IV). Образующиеся таким образом ассоциаты состоят из гидролизованных частиц с различной степенью их сшивания. Отмечено, что с увеличением коллоидного титана 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.

С повышением содержания титана(IV) в исходном растворе при одном и том же содержании коллоидного титана в золе также прослеживается тенденция к увеличению удельной поверхности частиц ГДТ. Средний диаметр пор незначительно увеличивается за счет увеличения размера мезопор, что способствует повышению сорбционной способности ГДТ.

Изотермы адсорбции-десорбции полученных образцов (рисунок 6.9а) относятся к IV типу, характеризующие мезопористые образцы с петлей гистерезиса типа Е. Поровая система в основном сформирована цилиндрическими с перетяжкой порами. Наличие гистерезиса в области средних относительных давлений свидетельствует о наличии переходных пор.

Все полученные образцы характеризуются узкой областью распределения пор 18-40 Å (рисунок 6.9б), что обуславливает селективные свойства материала по отношению к ионам определенного размера. В осадках, полученных из растворов СТМ доля микропор меньше, т.е. поровая система в большей степени представлена узкими мезопорами.



а б

Рисунок 6.9 – Изотермы адсорбции (1) десорбции (2) (а) и кривая распределения пор (б) для образца ГДТ

Важной характеристикой ионообменников является их химическая устойчивость, поскольку возможность их применения определяется растворимостью в различных средах. Изучение химической устойчивости ионита проводили в статических условиях при температуре 22°С. Для этого образцы ГДТ, отличающиеся условиями синтеза, заливали растворами различного состава и выдерживали при периодическом перемешивании в

течение 10 суток при соотношении твердой и жидкой фаз 1:50 [329]. После фильтрования в жидкой фазе определяли концентрацию титана(IV) и рассчитывали степень разрушения сорбента α (%) по отношению содержания TiO_2 в растворе к исходному его количеству в ГДТ.

Таблица 6.5 – Химическая устойчивость ГДТ

Условия синтеза	α (%)		
	0.1N HCl	1N HCl	5N NaOH
СТА			
TiO_2 - 54 г/л, кол.ч. 49	0.26	0.61	0
TiO_2 - 50.7 г/л, кол.ч. 85	0.27	0.61	0
TiO_2 - 110 г/л, кол.ч. 48	0.30	0.67	0
TiO_2 - 110 г/л, кол.ч. 80	0.34	0.67	0
СТМ			
TiO_2 - 54 г/л, кол.ч. 45	0.21	0.61	0
TiO_2 - 57 г/л, кол.ч. 82	0.21	0.61	0
TiO_2 - 110 г/л, кол.ч. 45	0.21	0.65	0
TiO_2 - 110 г/л, кол.ч. 81	0.21	0.65	0

Из данных таблицы 6.5 видно, что образцы ГДТ устойчивы в растворах натриевой щелочи, но растворяются в солянокислых растворах с концентрацией кислоты более 0.05N.

Продукты, полученные с использованием СТМ более устойчивы в слабокислых средах, по сравнению с продуктами, синтезированными из СТА. Очевидно, что увеличение степени полимеризации частиц в случае использования СТМ способствует повышению химической устойчивости материалов.

Рассмотрено влияние времени, природы и концентрации щелочного реагента на устойчивость сфер и ионообменные свойства материала.

При изучении влияния времени созревания геля на его структуру и свойства было обнаружено, что выдерживание геля в 24% растворе аммиака более часа ведет к разрушению сферических гранул. Эта же зависимость отмечена и при использовании 1N раствора щелочи.

Для проверки возможности использования осадителя в обороте капельное диспергирование золя проводили порционно с отводом продуктов реакции из реакционной смеси. При этом контролировали изменение концентрации осадителя в растворе и сорбционную емкость полученных

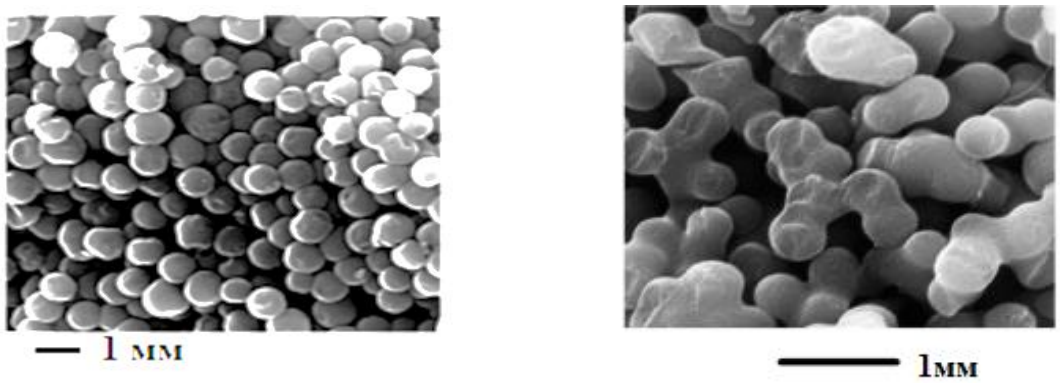
продуктов. Процесс вели до прекращения формирования гранул геля. Для чистоты эксперимента исходная концентрация осадителя имела одинаковое значение щелочности (pH=12.53), что соответствовало содержанию аммиака 24% и натриевой щелочи – 6.92% или 75 г/л NaOH. Результаты эксперимента сведены в таблице 6.6 и 6.9.

Согласно полученным данным (таблица 6.6), процесс осаждения ГДТ сопровождается уменьшением концентрации щелочного реагента, поэтому каждая новая порция золя вводилась в раствор NH_3 меньшей концентрации. При этом наблюдается снижение сорбционной емкости по определяемым элементам. Известно [323], что аммиак промотирует конденсацию титановых мономеров посредством нуклеофильной координации NH_3 к титану через неподеленные электронные пары с последующей депротонизацией OH^- групп

Таблица 6.6 – Результаты синтеза ГДТ с использованием NH_3 в обороте

№	NH_3 в растворе, %	NH_3 в конечном продукте, %	Емкость, мг/г	
			Cs^+	Sr^+
СТА				
1	24.0	4.24	87.8	102.8
2	19.4	4.19	54.3	84.5
3	17.9	4.17	29.4	64.1
4	13.4	3.89	28.6	60.7
5	9.34	3.73	28.0	57.9
6	6.75	3.15	26.4	57.9
7	5.45	2.62	25.5	57.9
8	1.89	Гранулы не получились		
СТМ				
1	24.0	3.54	102.9	129.9
2	14.9	3.11	84.6	117.8
3	13.7	2.76	56.7	98.6
4	11.0	2.51	56.7	90.3
5	6.75	2.35	56.4	88.5
6	1.89	Гранулы не получились		

или дегидроксилизацией мономеров. Процесс сопровождается полимеризацией частиц с образованием мостиковых гидроксильных групп, более реакционноспособных по сравнению с терминальными OH^- группами. Снижение концентрации аммиака ведет к замедлению этих процессов и уменьшению степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов. При этом образуются частицы с минимальной степенью сшивки между мономерами.



а б

Рисунок 6.10 – СЭМ изображение гранул ГДТ из СТМ:
а – после первого синтеза, б – после пятого синтеза

При использовании золя, полученного из растворов СТА, удалось провести семь синтезов ГДТ с получением сферогранулированного продукта, далее сферические гранулы не образуются. В случае применения СТМ удалось провести пять синтезов, что связано с более резким снижением концентрации аммиака (рисунок 6.10). При этом сорбционная способность конечных продуктов выше по сравнению с продуктами из СТА. Как было доказано ранее, подобная зависимость обусловлена природой функциональных групп в ГДТ.

Вторым фактором, влияющим на сорбционную способность, является пористость частиц ГДТ. Изучение поверхностных свойств конечных продуктов (таблица 6.7) показало, что снижение концентрации аммиака при гелировании ведет к увеличению удельной поверхности образцов за счет увеличения их микропористости. Такие гели образуют большое число маленьких агрегатов с большой наружной поверхностью, но с низкой степенью их полимеризации, и соответственно, небольшим числом функциональных групп. При этом, продукты, полученные из СТА обладают

большей долей микропор, что отрицательно сказывается на селективности и кинетике сорбции. Данный факт подтверждается сорбцией гидратированного иона цезия, при которой обменная емкость для ГДТ из СТМ практически в 2 раза выше, чем из гелей, полученных из СТА.

Таблица 6.7 – Поверхностные свойства продуктов, синтезированных в присутствии NH_3

№ синтеза	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, % от $V_{пор}$	$D_{ср}$, Å
СТА					
1	197.1	0.0813	0.0094	11.6	27.1
3	237.5	0.1004	0.0123	12.3	27.2
7	291.8	0.1406	0.0200	14.2	28.3
СТМ					
1	165.3	0.0715	0.0048	6.7	28.5
3	218.8	0.0998	0.0074	7.4	31.8
5	250.9	0.1336	0.0111	8.3	33.1

Снижение концентрации осадителя ведет к росту удельной поверхности и общего объема пор за счет увеличения доли микропор. BJH дифференциальная кривая распределения пор (рисунок 6.11) показывает, что при концентрации аммиака 24% конечные продукты характеризуется однородным распределением пор в диапазоне 20-40 Å, снижение концентрации ведет к разупорядочению структуры с появлением крупных мезопор за счет уменьшения степени поперечного сшивания Ti-O цепей.

На основании полученных данных можно констатировать, что при использовании аммиака в обороте снижение его концентрации на гелировании до 12% NH_3 не оказывает существенного влияния на обменную емкость конечного продукта. Для подтверждения этого были проведены синтезы ГДТ из золя, выделенного из раствора СТМ, в которых использовались оборотные растворы от гелирования после их предварительного доукрепления до 12-13% NH_3. В результате эксперимента было проведено 10 синтезов и для всех образцов емкость конечных

продуктов оставалась практически неизменной – 92-95 мг/г по Sr^{2+} и 58-60 мг/г по Cs^{+}.

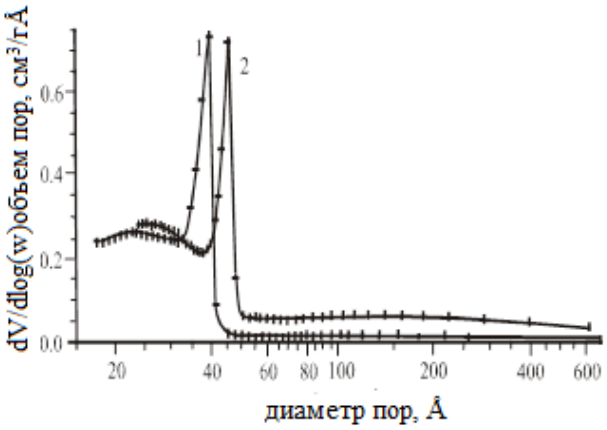


Рисунок 6.11 – Дифференциальные BJH кривые распределения пор для ГДТ, полученных при гелировании золя аммиаком концентрации 24% (1) и 6.5% (2)

В случае использования в качестве осадителя раствора NaOH удалось осуществить только 4 оборота для золя из СТА и 3 – из СТМ (таблица 6.8).

Таблица 6.8 – Результаты синтеза ГДТ с использованием NaOH в обороте

№	NaOH в растворе, %	Na^{+} в конечном продукте, %	Емкость, мг/г	
			Cs^{+}	Sr^{2+}
СТА				
1	6.92	4.68	56.1	106.2
2	6.56	3.57	56.0	98.6
3	6.25	3.13	56.0	88.3
4	5.94	2.98	52.4	77.1
5	5.55	Гранулы не получились		
СТМ				
1	6.92	6.18	64.3	123.5
2	6.48	5.48	62.7	123.0
3	6.01	4.11	60.5	108
4	5.55	Гранулы не получились		

Следует отметить, что снижение концентрации осадителя ведет к резкому уменьшению механической прочности гранул. Очевидно, что натриевая щелочь обладает менее выраженной способностью к конденсации титансодержащих мономеров по сравнению с аммиаком. Сорбционная способность конечных продуктов выше, чем при осаждении аммиаком.

Вероятно, определенный вклад в сорбцию вносят терминальные группы, у которых H^+ замещен на более подвижный Na^+.

Анализ изотерм адсорбции ГДТ (рисунок 6.12) из СТА показывает, что снижение концентрации натриевой щелочи сопровождается изменением пористости конечных продуктов. Мезопоры становятся более узкими, данные t-plot свидетельствуют об увеличении микропористости ГДТ (таблица 6.9). При этом пористость образцов становится менее однородной по сравнению с ГДТ, полученных при гелировании золя аммиаком (рисунок 6.13).

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в обороте раствора NH_3 его концентрация не должна быть ниже 12-13%. Более низкая концентрация ведет к потере сорбционной емкости ГДТ за счет снижения концентрации функциональных групп, что обусловлено уменьшением степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов.

Таблица 6.9 – Поверхностные свойства продуктов, гелированных раствором NaOH

№ синтеза	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, % от $V_{пор}$	$D_{ср}$, Å
СТА					
1	4.28	0.011131	0.000448	4.0	105.0
4	10.62	0.043210	0.000584	13.3	121.8
СТМ					
1	3.71	0.000895	0.000127	14.2	28.5
3	4.41	0.002805	0.000797	28.4	43.7

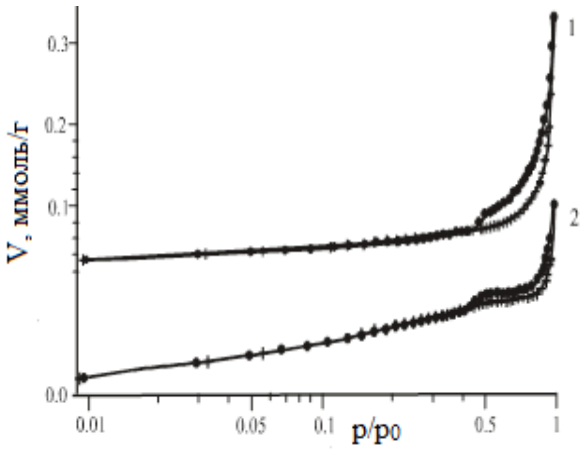


Рисунок 6.12 – Изотермы адсорбции-десорбции ГДТ при гелировании золя раствором NaOH концентрации:
1 – 6.92%; 2 – 5.94%

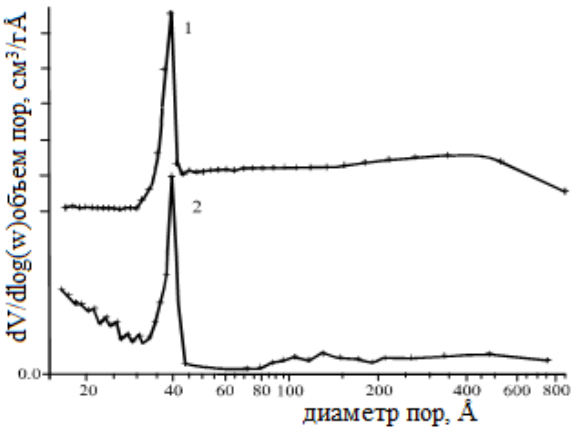


Рисунок 6.13 – Дифференциальные BJH кривые распределения пор для ГДТ, полученных при гелировании золя раствором NaOH концентрации:
1 – 6.92%; 2 – 5.94%

На основании проведенных исследований по синтезу сферогранулированного гидратированного диоксида титана можно сформулировать следующие выводы:

1. Исследован новый вариант золь-гель синтеза ионообменного материала на основе гидратированного диоксида титана из титановых солей - сульфата оксотитана $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ) и аммоний сульфата оксотитана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (СТА). Показано, что сорбционная способность материала определяется концентрацией мостиковых OH^- групп в ГДТ, которая в свою очередь зависит от содержания в золе коллоидного титана(IV).

2. Обоснованы оптимальные концентрационные параметры синтеза (содержание коллоидного титана(IV) в золе не должно превышать 50%), обеспечивающие высокие сорбционные свойства ГДТ. Показано, что с повышением коллоидной части в золе уменьшается общее количество OH^- групп в конечном продукте в результате образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством Ti-O-Ti связей. Повышение концентрации титана(IV) в исходном растворе ведет к 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. Этот факт обусловлен присутствием аммонийного иона в коллоидном прекурсоре, препятствующем конденсации комплексов с образованием мостиковых связей.

3. Установлено, что лучшей диссоциацией по кислотному типу обладают полимерные структуры со связью через оловые ОН- мостики. В мостиковых группах связь H^+-ионов с кислородом ослаблена за счет сильной поляризации катионами титана (IV), что приводит к высокой подвижности протона и соответственно к повышению катионообменной способности ГДТ. У терминальных Ti-OH групп способность к протонизации слабее, они склонны к проявлению основных свойств, т.е. к диссоциации OH^- группы, что обуславливает анионный характер сорбции.

4. Показано, что с увеличением концентрации титана(IV) и коллоидной части увеличивается удельная поверхность образцов ГДТ. При этом повышается доля микропор, а средний диаметр пор соответственно уменьшается. Формирование поровой системы обусловлено образованием гидроксо и оксосвязей между соседними атомами Ti(IV). В результате образуются коллоидные агрегаты, состоящие из гидролизованных частиц с более или менее открытой структурой, зависящей от степени их сшивания. Все полученные образцы характеризуются узкой областью распределения пор 18-40 Å, и могут проявлять селективные свойства по отношению к ионам определенного размера.

5. Исследована возможность использования в обороте щелочных растворов в виде аммиачного раствора или в виде раствора натриевой щелочи после гелирования титансодержащего золя. Установлено, что в результате снижения их концентрации наблюдается снижение сорбционной ёмкости ГДТ за счёт уменьшения в нём количества функциональных групп, что в свою очередь обусловлено уменьшением степени полимеризации и конденсации титансодержащих комплексов. При этом отмечено и уменьшение устойчивости сфер-гранул к разрушению под воздействием гидравлических усилий.

7. Показано, что концентрация аммиака в растворе не должна снижаться менее 12-13 % NH_3, а натриевой щелочи – менее 5 % NaOH. Соблюдение этих условий обеспечивает получение продукта с достаточно высокими воспроизводимыми сорбционными и техническими характеристиками.

Глава 7. ИЗУЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СТОКОВ

Исследование сорбции на гидратированных оксидах металлов (ГОМ) имеет большое значение для решения практических задач : ионного обмена, радиохимии, хроматографии, катализа, геохимии, почвоведения. Большинство ГОМ представляют собой амфотерные иониты, характеризующиеся катионо- и анионообменными свойствами. Синтез таких ионообменных материалов часто не требует больших экономических затрат и их стоимость на единицу емкости в большинстве случаев ниже стоимости органических смол. При этом использование недорогих ГОМ не требует их регенерации, что экономически оправдано.

ГОМ имеют структуру трехмерного сетчатого полимера, устойчивы к действию кислот, щелочей, повышенной температуры и радиации. При погружении в водный раствор они диссоциируют по типу слабого основания и слабой кислоты [330]. Возникающие при диссоциации функциональные группы H^+ и OH^- способны к обмену на катионы и анионы в растворе. В кислой среде наблюдается анионный обмен на ГОМ, в щелочной – катионный. Переход от одного типа обмена к другому происходит в определенном интервале значений pH и зависит от основности центрального атома металла и относительной прочности связи металл-кислород и кислород-водород в гидроксильной группе. Отсутствие резкого перехода от одной формы обмена к другой и возможность одновременного протекания катионного и анионного обмена при определенном значении pH дают основания предполагать, что ионообменные группы неравноценны. Так, в сильно кислых средах ГДТ способен сорбировать катионы, легко образующие связи с кислородом гидроксильных групп, например UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} [280-281, 330-331] и в меньшей степени катионы двухвалентных металлов (Ni^{2+}, Cu^{2+}). Эти катионы могут сорбироваться из растворов при значениях pH=3-5 [289].

Имеются две теории о природе ионного обмена на ГОМ. Бреслер [332-333] считает, что обмен происходит по всему объему ионита и не зависит от размера зерна. Согласно другой точке зрения [334] обмен происходит на

поверхности сорбента, избирательность зависит от доступности пор материала для разных ионов. Этим объясняется, в частности, и уменьшение сорбционной способности при прокаливании ГДТ.

Отсутствие единой теории ионного обмена на ГОМ главным образом объясняется трудностью систематизации экспериментального материала. Результаты по изучению сорбционной способности ГДТ, полученные различными исследователями, не всегда согласуются между собой, а иногда и противоречат друг другу. Это обусловлено различными условиями синтеза.

Изучая сорбционную способность ГДТ авторами [335] обнаружено, что обменная емкость существенно зависит от размера сорбируемого иона. Чем больше размер иона, тем меньше его поглощается ионитом, т.е. наблюдается ионоситовой эффект. Эта зависимость согласуется с предполагаемой канальной структурой ГДТ, образованной октаэдрами TiO_6. Размер сечения каналов в структуре может быть кратен размеру октаэдров. При обезвоживании ГДТ происходит падение величины обменной емкости. Сопоставление данных ТГА анализа и кривых потенциометрического титрования показывает, что чем меньше кислотность OH^- групп, тем при более низкой температуре идет процесс их термической диссоциации.

Характер катионов осадителя также влияет на свойства ГОМ. Лучшие результаты по сорбции катионов меди получены на гидратированном оксиде циркония, осажденном раствором NaOH (2 мг-экв/г). Образец, осажденный раствором KOH имеет немного меньшую величину и почти в 2 раза меньшей емкостью обладает образец, осажденный раствором NH_4OH (1.02 мг-экв/г). Определение содержания гидроксильных групп в синтезированных гидратированных оксидах циркония показало, что образец, осажденный NaOH более богат гидроксильными группами (0.28 мг-экв/г) по сравнению с образцом, осажденным раствором аммиака (0.05 мг-экв/г).

7.1. Физико-химическое изучение ионообменных свойств гидратированного диоксида титана

Высокая химическая и радиационная устойчивость ГДТ наряду с хорошими механическими свойствами позволяет использовать его для извлечения радиоактивных элементов и продуктов деления из щелочных

сред [336]. ГДТ является потенциальным сорбентом для выделения уранил-иона из водных сред [337]. Высокие ионообменные характеристики материала обуславливают интерес к нему как неорганическому ионообменнику.

Известно, что гидратированные оксиды металлов(IV) обладают амфотерным характером. Для подтверждения этого, 0.2 г ГДТ в водородной форме заливали 40 мл раствора 0.1N NaCl, pH системы корректировали добавлением 0.1M HCl или 0.1 N NaOH. Смесь выдерживали при постоянной температуре 14 дней, периодически встряхивая для установления равновесия. После отделения фильтрата его анализировали на содержание ионов Na^+ и Cl^-. Полученные результаты обрабатывали графически в виде зависимости катионо- и анионообменной способности образца от значения pH раствора (рисунок 7.1).

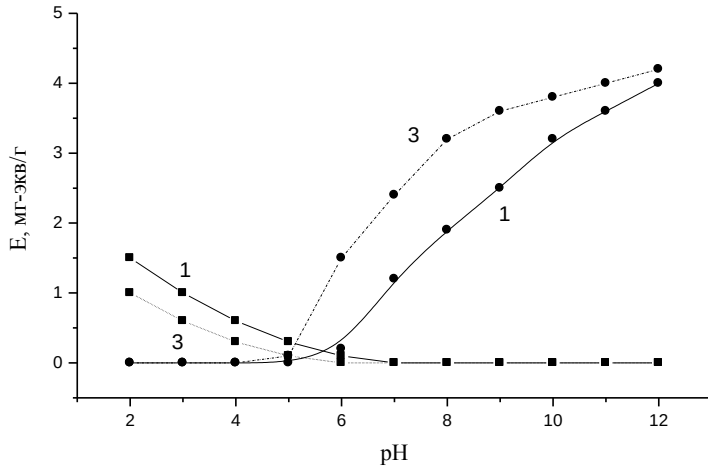
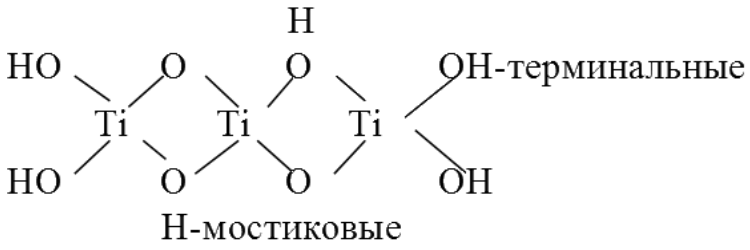


Рисунок 7.1 – Сорбционная способность ГДТ по отношению к Cl^- (▪) и Na^+ (•) при различных значениях pH. Номера кривых соответствуют условиям синтеза (таблица 7.1)

Как и ожидалось, анионообменная способность уменьшается, а катионообменная увеличивается с повышением pH среды. Точка пересечения ветвей обмена соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ) [338]. Согласно полученным результатам (таблица 7.1) ИЭТ и способность материала к сорбции катионов и анионов зависит от состава титанового золя (см. гл. 6).

Наши исследования показали (глава 6), что на поверхности ГДТ присутствуют два типа ОН-групп, соответствующих монодентантным

(концевым) и бидентантным (мостиковым) гидроксилам. Мостиковые ОН-группы проявляют более кислый характер, чем терминальные группы.



Следовательно, чем больше мостиковых групп, тем ниже значение pH ИЭТ, больше катионообменная емкость и меньше анионообменная емкость образцов.

Таблица 7.1 – Значение ИЭТ, катионообменная и анионообменная емкость синтезированных образцов

№	Условия синтеза	ИЭТ	E_{Cl}, мг-экв/г	E_{Na}, мг-экв/г
СТА				
1	TiO_2-54 г/л, кол.ч. 49.8	5.8	1.5	4.0
2	TiO_2-50.7 г/л, кол.ч.85	6.1	1.8	3.2
3	TiO_2-86 г/л, кол.ч.49.0	5.2	1.0	4.2
4	TiO_2-84г/л, кол.ч.79.0	5.7	1.6	3.4
5	TiO_2-110 г/л, кол.ч.48	4.8	1.2	4.0
6	TiO_2-98 г/л, кол.ч.80	5.0	1.1	3.2
СТМ				
7	TiO_2-54 г/л, кол.ч.45	5.0	1.1	3.8
8	TiO_2-57 г/л, кол.ч.82	5.1	1.1	3.2
9	TiO_2-84г/л, кол.ч.49	5.0	1.1	4.1
10	TiO_2-85.6, кол.ч. 79	4.8	1.2	3.5
11	TiO_2-110 г/л, кол.ч.45	4.7	1.4	4.2
12	TiO_2-110 г/л, кол.ч. 81	4.6	1.4	3.8

Поскольку задачей исследований является получение катионообменных материалов, то проводилось изучение сорбционной способности ГДТ только по отношению к катионам.

Очевидно, что все синтезированные образцы относятся к слабокислотным катионитам. Характеристикой кислотных свойств катионитов служит константа диссоциации ионообменных групп pK. Образцы ГДТ для перевода в солевую форму обрабатывали 0.1 N NaOH в течение 3 дней при перемешивании до полного насыщения. После фильтрации полученные продукты промывали свободной от CO_2 водой до pH=8 и сушили при 60°C. Для потенциометрического титрования ГДТ применяли метод отдельных навесок с солевой добавкой. Сущность метода состоит в следующем: серию навесок по 0.2 г ионита в солевой форме заливали раствором 1N HCl, содержание которой изменялось от 0 до 5 мг-экв/г ионита с интервалом 0.5 мг-экв/г. Для поддержания постоянной ионной силы раствора использовали 1N NaCl. В мерные колбы емкостью 100 мл вводили возрастающие объемы 1N HCl и недостающие до 100 мл объемы 1N NaCl. Массовое отношение Т:Ж составляло 200. После внесения навески смеси периодически перемешивали и выдерживали в течение 15 суток до установления состояния равновесия. Кривые потенциометрического титрования строили в виде зависимости pH равновесного раствора от количества добавленного титранта (рисунок 7.2). Результаты обработки кривых титрования сведены в таблицу 7.2.

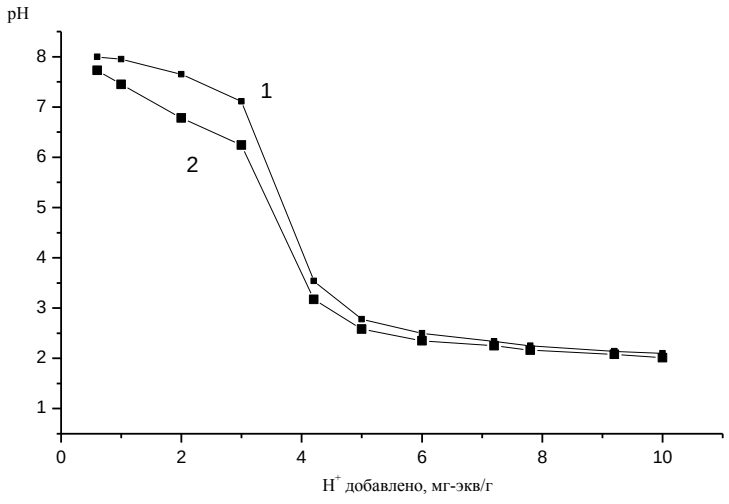


Рисунок 7.2 – Кривые потенциометрического титрования образцов ГДТ: 1 – №3, 2 – №10 (см. таблицу 7.2)

Согласно полученным данным полная катионообменная емкость синтезированных материалов составляет 3.2-4.2 мг-экв/г. Форма кривых

титрования свидетельствует о неоднородности функциональных групп. Все исследуемые образцы имеют две четко выраженные буферные области, относящиеся к двум группам сорбционных центров различной кислотности. Обработка данных кривых титрования с помощью уравнения Гендерсона-Гессельбаха позволила определить численные значения константы диссоциации и емкости для каждой ступени. При расчете значений рК ГДТ рассматривался как смесь двух монофункциональных катионитов различной кислотности, емкость которых соответствовала емкости определенной ступени диссоциации полифункционального ионита. Полученные показатели близки к значениям рК, приведенных в работах [332, 335].

Таблица 7.2 – Значения рК образцов ГДТ

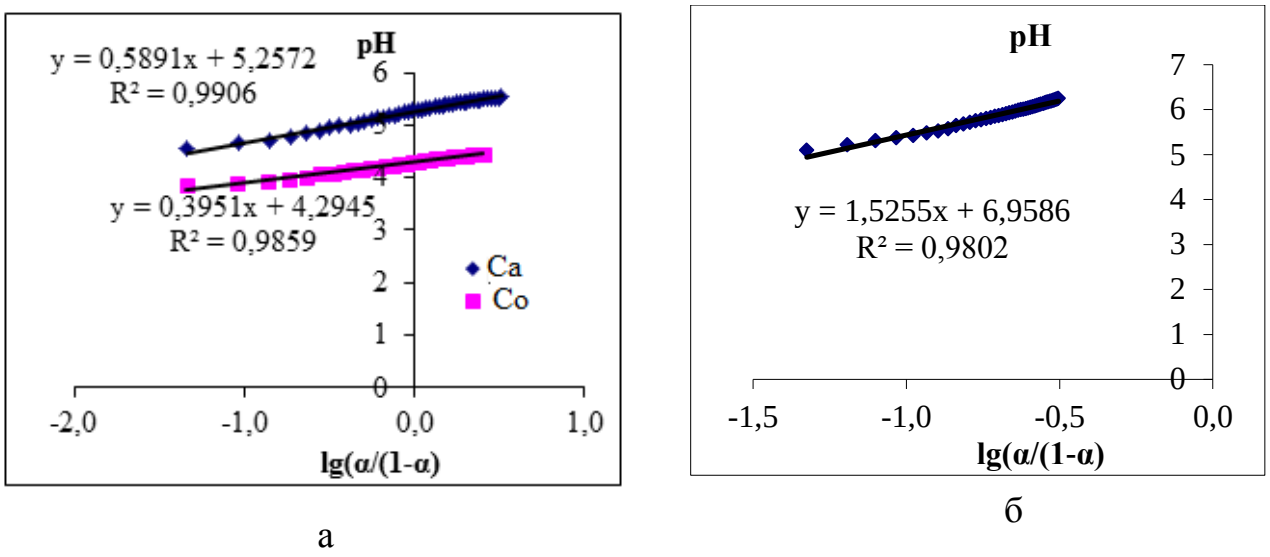
№	Условия синтеза	pK_1	E_1, мг-экв/г	pK_2	E_2, мг-экв/г	E_{max}, мг-экв/г
СТА						
1	TiO_2-54 г/л, к.ч.49.8	6.05	2.37	7.92	1.63	4.0
2	TiO_2-50.7 г/л, к.ч.85	6.04	1.63	7.90	1.57	3.2
3	TiO_2-86 г/л, к.ч.49.0	5.58	2.66	7.83	1.54	4.2
4	TiO_2-84г/л, к.ч.79.0	5.30	2.16	7.81	1.24	3.4
5	TiO_2-110 г/л, к.ч.48	5.11	2.51	7.79	1.49	4.0
6	TiO_2-98 г/л, к.ч.80	4.87	1.98	7.77	1.22	3.2
СТМ						
7	TiO_2-54 г/л, к.ч.45	5.28	2.51	7.88	1.29	3.8
8	TiO_2-57 г/л, к.ч.82	5.35	2.46	7.84	0.74	3.2
9	TiO_2-84г/л, к.ч.49	4.79	2.75	7.81	1.35	4.1
10	TiO_2-85.6, к.ч. 79	4.65	2.50	7.81	1.00	3.5
11	TiO_2-110 г/л, к.ч.45	4.36	2.69	7.64	1.51	4.2
12	TiO_2-110 г/л, к.ч. 81	4.24	2.40	7.63	1.40	3.8

Для сравнительной оценки были рассчитаны значения рК образца ГДТ №4 в H^+ форме в присутствии различных катионов. Потенциометрическое титрование вели в динамическом режиме в сорбционной колонне со скоростью 20 кол.объемов/ч. Для работы использовали 0.01N ацетатный буфер и 1N растворы $CaCl_2$, NH_4Cl, $CoCl_2$. Титрование вели до значений pH

6.5 для расчета значений первой константы ионизации. Полученные результаты представлены в таблице 7.3 и на рисунке 7.3.

Таблица 7.3 – Значения pK_1, полученные из данных потенциометрического титрования для образца ГДТ в динамическом режиме

Состав раствора	pK_1	Е, мг-экв/г
NH_4Cl	6.39	0.54
$CaCl_2$	5.25	1.22
$CoCl_2$	4.29	1.37



а б

Рисунок 7.3 – Определение кажущихся констант диссоциации ионогенных групп ГДТ (а – в присутствии ионов Co^{2+} и Ca^{2+}, б – иона NH_4^+)

Очевидно, что природа иона оказывает влияние на диссоциацию гидроксильных групп. Самое низкое значение pK_1 в присутствии ионов кобальта. Вероятно, сродство ГДТ к катионам Co^{2+} наибольшее из исследуемых катионов.

Для оценки кинетических параметров ионообменных процессов Na^+-H^+ использовали уравнение Бойда для внутридиффузионных процессов (таблица 7.4).

Таблица 7.4 – Кинетика обмена Na^+-H^+ на образцах ГДТ

№ образца	$R \cdot 10^{-2}$, см	$B \cdot 10^{-3}$, сек	$D \cdot 10^{-8}$ см^2/сек
1	0.87	5.7	4.4
2	0.92	4.8	4.1
3	0.93	4.3	3.8
4	0.96	3.7	3.5
5	0.95	3.7	3.4
6	0.99	3.2	3.2
7	0.94	3.9	3.5
8	0.96	3.4	3.2
9	0.98	2.9	2.8
10	1.01	2.2	2.3
11	1.03	1.6	1.7
12	1.09	1.3	1.6

Зависимости Bt-t представляют собой прямую линию, что свидетельствует о том, что скорость диффузии контролируется внутридиффузионными процессами (рисунок 7.4).

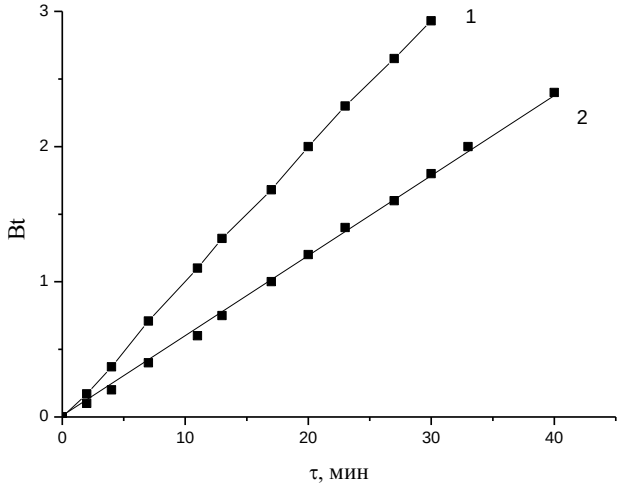


Рисунок 7.4 – Зависимость Bt=f(t), для ГДТ, полученных из 1-СТА, 2-СТМ

Согласно полученным данным скорость обменных процессов уменьшается с увеличением содержания коллоидного титана в золе за счет образования плотных гелей, структура которых формируется за счет полимерных -Ti-O-Ti- цепочек. Для продуктов, полученных с

использованием раствора СТА значение коэффициента диффузии выше, чем у ГДТ из раствора СТМ. Такая закономерность обусловлена наличием иона аммония в золе из раствора СТА, препятствующего полимеризации гелей.

Обобщая данные, полученные при синтезе и изучении свойств ГДТ можно констатировать, что сорбционная способность ионита обусловлена, как структурой (плотностью поперечного сшивания гелей и следовательно их пористостью), так и количеством кислотных активных центров. Увеличение коллоидной части золя ведет с одной стороны к усилению жесткости каркаса, что создает стерические трудности при обмене катионов и уменьшает коэффициент диффузии, а с другой стороны, способствует повышению количества мостиковых обменных центров, что ведет к повышению сорбционной способности материалов. Проведенные обширные исследования позволяют в зависимости от конкретно поставленной задачи по ионообменной очистке скорректировать условия синтеза ГДТ.

7.2. Физико-химическое изучение ионообменных свойств гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цезия и стронция

Для изучения сорбционной способности ГДТ были выбраны 2 образца (№2 и №8). Эти образцы содержат большое количество обменных центров и обладают хорошей поровой системой. Образец №8 имеет невысокие кинетические характеристики, но с учетом того, что в реальных процессах скорость пропускания растворов радионуклидов низкая, можно считать такие характеристики удовлетворительными.

Сорбционную способность образцов ГДТ определяли в статическом режиме по известной методике, исходные концентрации металла в растворе составляли 0.5 и 0.75 г/л для цезия и стронция соответственно. На рисунках 7.5 и 7.6 представлены зависимости сорбционной способности от pH среды. Для исследуемых катионов сорбционная способность увеличивается с повышением pH, что характерно для слабокислотных катионитов.

Зависимость коэффициента распределения (K_d) от pH среды (рисунок 7.7) показывает, что представленные образцы эффективно работают в щелочной области pH, значение K_d для катионов стронция составляет 10^6 мл/г, для Cs^+-10^4 мл/г.

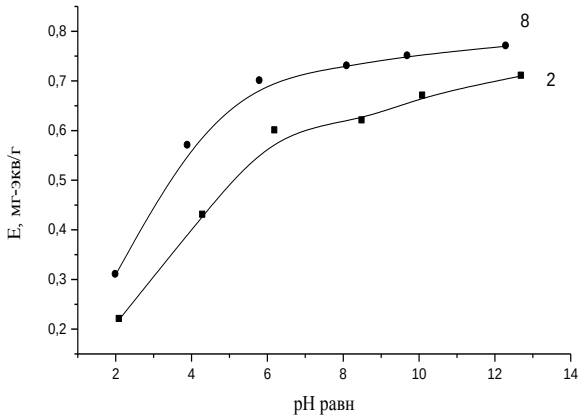


Рисунок 7.5 – Зависимость сорбционной емкости ГДТ по катиону Cs^+ от pH среды. Т:Ж=1:200 (№ кривой соответствует № образца)

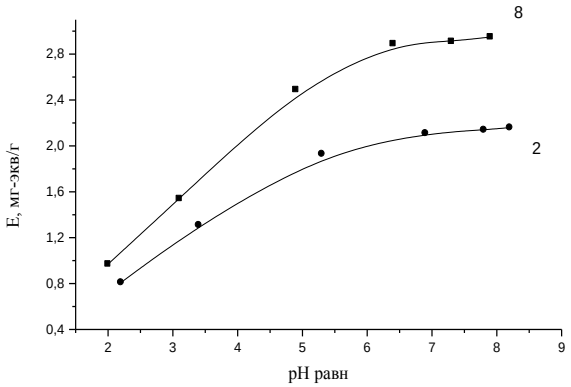


Рисунок 7.6 – Зависимость сорбционной емкости ГДТ по катиону Sr^{2+} от pH среды Т:Ж=1:200

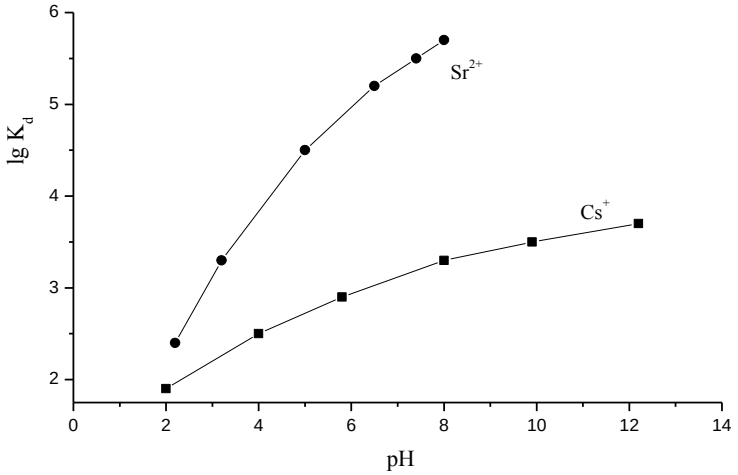


Рисунок 7.7 – Зависимость коэффициента распределения (K_d) от pH среды для образца №8

Согласно результатам (рисунки 7.8, 7.9), синтезированные образцы обладают хорошей сорбционной способностью по отношению к исследуемым катионам. Максимальная емкость по катиону Cs^+ составляет 100-116 мг/г, по катиону Sr^{2+} – 111-144 мг/г.

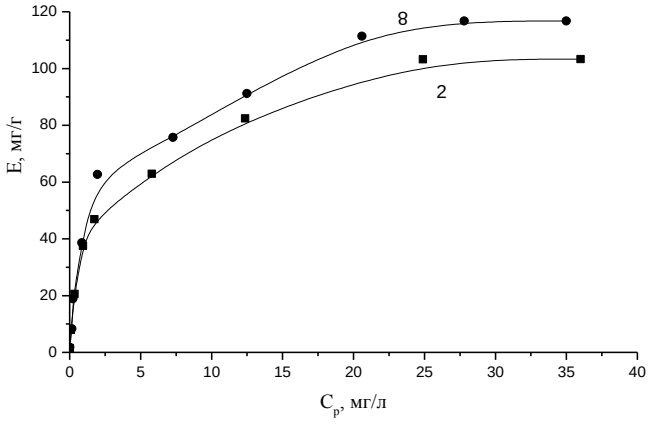


Рисунок 7.8 – Изотермы сорбции катионов Cs^+ на ГДТ

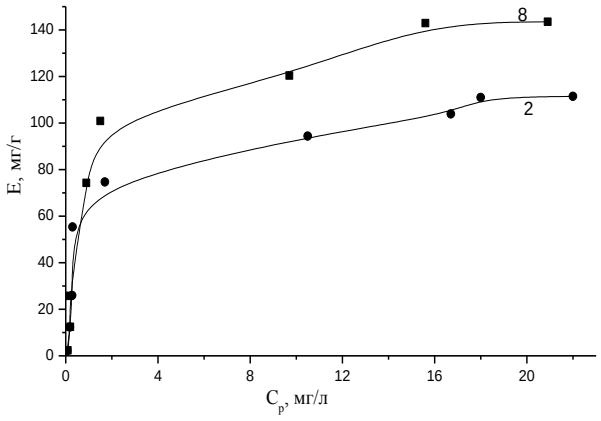


Рисунок 7.9 – Изотермы сорбции катионов Sr^{2+} на ГДТ

Как правило, технологические растворы ЖРО содержат макропримеси катионов Na^+, Ca^{2+}, конкурирующих за сорбционные центры с радионуклидами. Сорбционная очистка жидких радиоактивных отходов подразумевает использование сорбционных колонн. Коэффициент распределения для конкретного радионуклида позволяет количественно представить максимальную емкость, которую можно получить в динамическом режиме исходя из количества загруженного сорбционного материала и объема пропущенного раствора. Сорбционные характеристики образца ГДТ определяли на примере сорбции микроколичеств Cs^+ и Sr^{2+} в присутствии катионов натрия и кальция в нейтральной среде. Концентрация макрокомпонента менялась от 0 до 2 моль/л, концентрация радионуклидов составляла 10^{-3} моль/л. Эксперименты по сорбции проводили в статических условиях путем перемешивания навески сорбента с аликвотой раствора в течение 48 часов, массовое отношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж) = 1:200. Полученные данные (рисунок 7.10) свидетельствуют, что присутствие конкурирующих ионов заметно снижает сорбционную способность материала. Для пары катионов Sr^{2+}-Ca^{2+} коэффициент распределения сохраняет значение 10^4 мл/г до содержания макропримеси 0.15 моль/л, для пары Cs^+-Na^+ значение K_d в этих условиях составляет 10^3 мл/г. Дальнейшее повышение солевого фона ведет к резкому снижению сорбционной способности материала по отношению к исследуемым катионам и при концентрации макрокомпонента 2 моль/л значения K_d составляют 35 и 180 для катионов Cs^+ и Sr^{2+} соответственно.

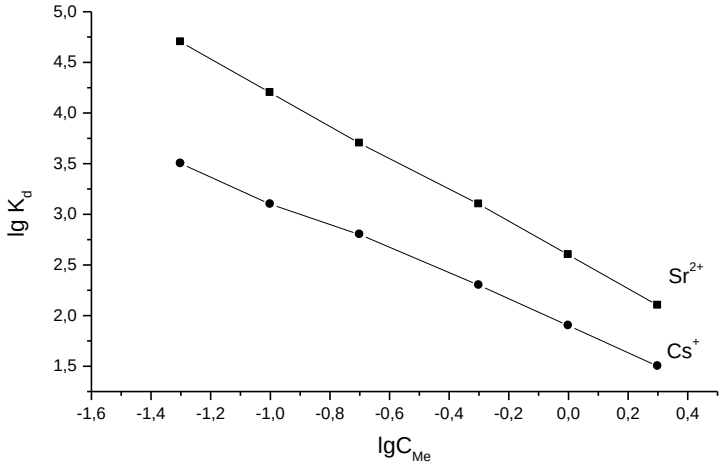


Рисунок 7.10 – Зависимость коэффициента распределения (K_d) в системе Na-Cs и Ca-Sr от концентрации макрокомпонентов в растворе

В отсутствии солевого фона сорбируется 99.8% находившегося первоначально в растворе Sr^{2+} (рисунок 7.11), в присутствии ионов кальция степень сорбции падает до 65% при солесодержании 2 моль/л. Ионы Na^{+} составляют заметную конкуренцию Cs^{+} в растворе и степень сорбции резко уменьшается от 89.7% в отсутствии конкурирующего иона до 37% при солесодержании 2 моль/л. Полученные результаты позволяют прогнозировать использование ГДТ в системах очистки малосолевых технологических растворов ЖРО.

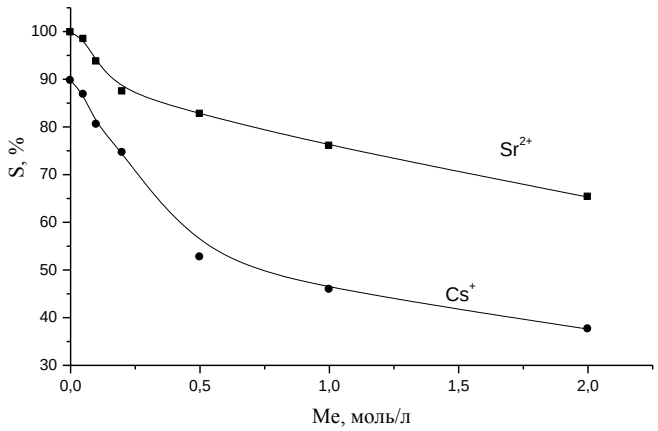


Рисунок 7.11 – Степень сорбции катионов цезия и стронция в системе Na-Cs и Ca-Sr в зависимости от концентрации макрокомпонентов в растворе

Согласно закону действующих масс, обмен ионов в концентрированных растворах электролитов выражается уравнением:

$$lgKd=B-nlgC$$

Анализ логарифмических зависимостей lgKd-lgC позволил рассчитать константу B и коэффициент n, значения которых приведены в табице 7.5.

Таблица 7.5 – Параметры аппроксимации зависимости lgKd=B-nlgC и константа обмена ($К_{обм}$), R- коэффициент корреляции

Система	Значения параметров			$К_{обм}$
	n	B	R	
Cs-Na	0.933	4.39	0.891	11.3
Sr-Ca	2.03	3.57	0.979	32.5

По значению параметра B были рассчитаны соответствующие константы обмена в соответствии с уравнением:

$lgK_{обм} = B - lgQ$, где Q- полная емкость сорбента, ммоль/г [339].

Полученные данные подтверждают преимущественную сорбцию стронция в присутствии кальция.

7.3. Физико-химическое изучение ионообменных свойств гидратированного гидроксида титана по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов

На сегодняшний день наиболее распространенный метод дезактивации сточных вод, содержащих цветные тяжелые и токсичные металлы – их химическое осаждение. Вместе с тем применение этого метода сопряжено с увеличением количества твердого шлама, расходов на его захоронение, и главное – экологические риски последствий захоронения. Поэтому важное значение приобретают альтернативные процессы удаления загрязняющих веществ из водных стоков. Наиболее приемлемым является сорбционный метод, отличающийся высокой производительностью, простым аппаратурным оформлением и высокой надежностью очистки. Для очистки промышленных сточных вод помимо органических смол широко используется активированный уголь [340-341]. Он применяется для удаления катионов цветных металлов, а также для очистки от соединений кадмия, хрома, мышьяка [342-343]. Природные минеральные адсорбенты, такие как доломит, магнезит, пирит, глинистые минералы, также способны очищать сточные воды от вышеназванных примесей, но они характеризуются

невысокой сорбционной способностью [344-346]. Известны работы по очистке природных сточных вод кристаллическим и аморфным диоксидом титана [347-349]. Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать успешное применение ГДТ для очистки сточных вод от тяжелых и токсичных металлов.

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 производства и гальванохимия, металлургические производства и т.д.

На первом этапе исследований изучена сорбционная способность вышеназванных катионов в зависимости от pH среды. Максимальное значение pH рабочего раствора было ниже значений начала осаждения гидроксида металла.

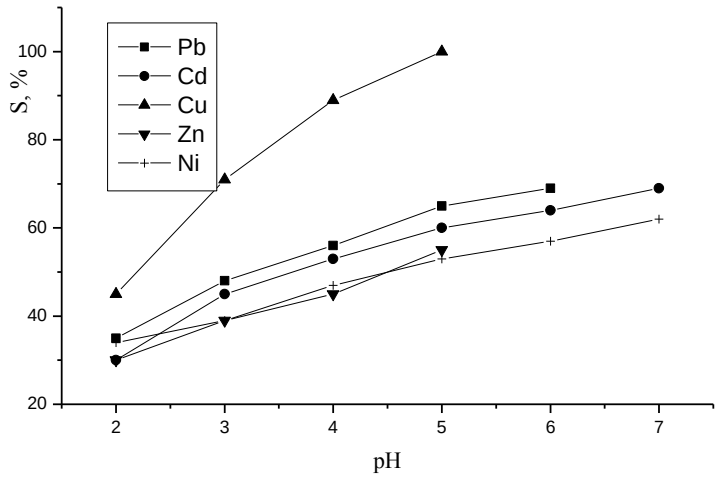


Рисунок 7.12 – Зависимость степени сорбции (S, %) катионов Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} от pH среды, исходная концентрация металлов в растворе 0.001 моль/л, Т:Ж=1:200, ГДТ №8.

Очевидно (рисунок 7.12), что ГДТ способен поглощать катионы металлов в кислой среде, хотя степень сорбции в этом случае не превышает 45%. Значительное увеличение степени сорбции катионов с повышением pH связано с увеличением степени диссоциации функциональных групп.

Представленные изотермы сорбции (рисунок 7.13) позволяют оценить максимальную обменную емкость ГДТ к катионам цветных и тяжелых металлов, которая соответствует значениям (мг/г) для Pb^{2+}-142.7, Cd^{2+}-76.9, Zn^{2+}-37.5, Cu^{2+}-101.7, Ni^{2+}-94.4. По величине сорбируемости иссследуемые катионы можно расположить в следующий ряд: Pb^{2+}> Cu^{2+}> Ni^{2+}>Cd^{2+}> Zn^{2+}.

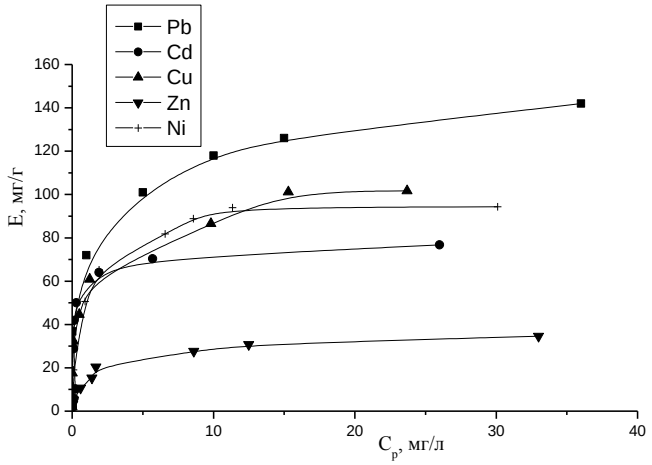


Рисунок 7.13 – Изотермы сорбции катионов Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}

Для получения количественных характеристик процесса сорбции экспериментальные данные обрабатывали с помощью уравнения изотермы Ленгмюра (7.1), Фрейндлиха (7.2)

$$\frac{1}{\text{A}} = \frac{1}{\text{A}max} + (\frac{1}{\text{КA}max})(\frac{1}{C\text{p}}), \quad (7.1)$$

$$\log \text{A} = \log \text{K}_\text{f} + \frac{1}{n}\log \text{C}_\text{p} \quad (7.2)$$

где C_p – равновесная концентрация мммоль/л, А – количество сорбирован-ного вещества, ммоль/г, A_{max} – величина предельной адсорбции, ммоль/г, К – концентрационная константа сорбционного равновесия или константа Ленгмюра, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль, K_f – константа Фрейндлиха, характеризующие относительную способность адсорбента взаимодействовать с адсорбатом, N – коэфициент в уравнении Фрейндлиха, показывающий интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров.

Модель Ленгмюра предполагает эквипотенциальную поверхность адсорбента, т.е энергетическую эквивалентность адсорбционных центров. При этом каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, в результате чего образуется мономолекулярный слой

[350]. Для модели Фрейндлиха характерно экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергиям, предполагающее увеличение концентрации адсорбата на поверхности сорбента с увеличением концентрации адсорбтива в растворе [351].

Предложенные уравнения изотерм лианезировались в координатах (1/ C_p)-(1/A) для модели Ленгмюра; $\log C_p$ – log A для модели Фрейндлиха. Анализ прямых позволил рассчитать параметры уравнений изотерм (таблица 7.6).

Таблица 7.6 – Сорбционные параметры уравнений и коэффициенты корреляции (R) для моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

Изотерма	Катионы				
Ленгмюра	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}
A_{max}, моль/г	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$0.52 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$
$K \cdot 10^{-2}$, л/моль	13.7	11.5	8.4	6.1	3.4
R	0.975	0.974	0.986	0.992	0.995
Фрейндлиха					
K_f, мг/г	350	168	92	58	23
n	4.5	2.7	2.9	2.5	2.2
R	0,996	0.997	0.972	0.984	0.989

Согласно значениям коэффициента корреляции, изотермы сорбции катионов кадмия и свинца лучше описываются моделью Фрейндлиха, сорбции катионов цинка, меди и никеля - моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха. Коэффициент n изотермы Фрейндлиха для всех исследуемых катионов больше 2, что свидетельствует о том, что энергия связи уменьшается по мере заполнения поверхности. Изотерма Фрейндлиха не дает предельных значений абсорбции при насыщении. Анализ значений A_{max} изотермы Ленгмюра показал, что для катионов меди, цинка и никеля полученные значения максимальной сорбции близки к экспериментальным значениям, в отличие от катионов Pb^{2+} и Cd^{2+}, расчетные значения которых выше экспериментальных. Очевидно, что поверхность ГДТ является химически неоднородной, т.е имеются сорбционные группы, отличающиеся по химической активности. В этом случае наблюдается непрерывное изменение

энергии сорбции, т.к. в первую очередь происходит заполнение наиболее активных сорбционных центров и поверхность непрерывно заполняется до тех пор, пока не будут заняты положения с наименьшей энергией.

Кинетический анализ кривых сорбции проводили методом ограниченного объема для катионов свинца и меди. Эксперименты проводили из растворов концентрации по металлу 50 и 100 мг/л при Т:Ж=1:200 при перемешивании и термостатировании проб при температурах 25 и 45°С. Исходное значение pH растворов соответствовало 6.5 для Pb^{2+} и 4.5 для Cu^{2+}.

Согласно полученным результатам (рисунки 7.14, 7.15) при низкой концентрации металла в растворе температура оказывает большее влияние на процесс сорбции, чем при высоких концентрациях. В целом, концентрация металла в растворе не оказывает решающего значения на установление равновесия. Так, для катионов Pb^{2+} сорбционное равновесие наступает приблизительно через 60 мин при выбранных концентрациях металла, для катионов Cu^{2+} через 120 мин.

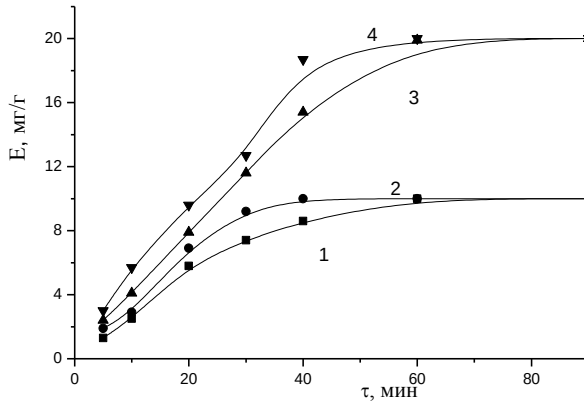


Рисунок 7.14 – Кинетические кривые сорбции катионов Pb^{2+} на ГДТ при исходной концентрации металла в растворе 50 мг/л (кривые 1, 2) и 100 мг/л (3,4) при температуре 25°С (1,3) и 45°С (2,4)

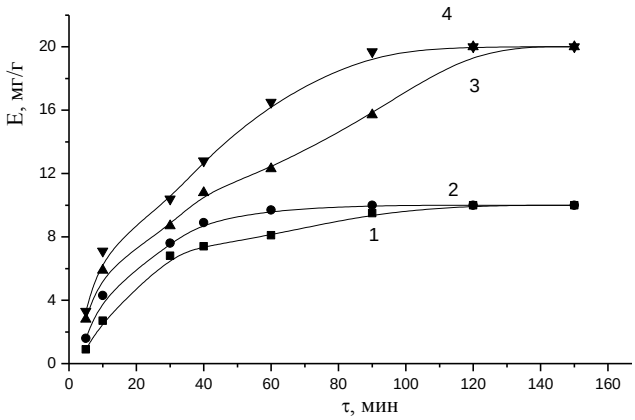


Рисунок 7.15 – Кинетические кривые сорбции катионов Cu^{2+} на ГДТ при исходной концентрации металла в растворе 50 мг/л (кривые 1, 2) и 100 мг/л (3,4) при температуре 25°С (1,3) и 45°С (2,4)

Экспериментальное исследование кинетики ионного обмена заключается в выявлении лимитирующей, определяющей скорость процесса стадии. Этой целью кинетические кривые сорбции металлов обрабатывали с помощью уравнения диффузионной кинетики. Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая описывается приямой в координатах -lg(1-F)

от t. Если это условие выполняется, то диффузия в пленке вносит вклад в общую скорость процесса. Если в координатах F - $\sqrt{t}$ кривые сорбции представляют собой зависимости, которые при малом времени контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются, это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента лимитирует общую скорость процесса [352]. Обработка кинетических кривых в заданных системах координат показала, что процесс сорбции контролируется гелевой (внутренней) диффузией (рисунок 7.16). Окончательное заключение о лимитирующей стадии процесса сорбции ионов тяжелых металлов ГДТ было сделано по результатам исследования кинетики сорбции ионов металлов с прерыванием контакта фаз раствора и сорбента.

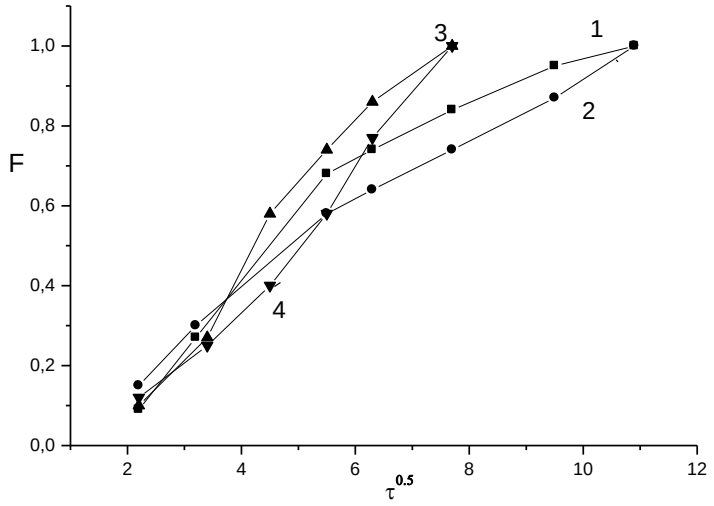


Рисунок 7.16 – Кинетическая зависимость сорбции Cu^{2+} (кривые 1, 2) и Pb^{2+} (кривые 3,4) на ГДТ. Исходные концентрации ионов металла в растворе 50 мг/л (1,3) и 100 мгл (2,4). F – степень достижения сорбционного равновесия

Известно, что в случае внутридиффузионной кинетики кривые сорбции не совпадают в опытах с прерыванием и без прерывания контакта фаз [352]. Зависимость сорбции ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} с прерыванием межфазного контакта на 2 ч и без разделения фаз, построенная в координатах степень завершенности процесса (F) – время (τ) не совпадают (рисунок 7.17). Это свидетельствует о том, что скорость сорбции определяемых ионов лимитируется диффузией ионов внутри гранул сорбента, то есть, имеет место внутридиффузионная кинетика.

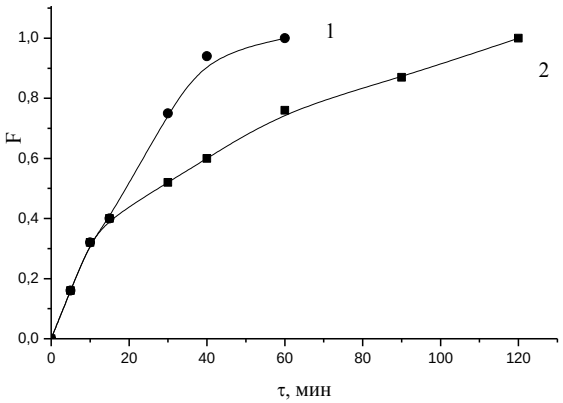


Рисунок 7.17 – Кинетические кривые сорбции катионов меди из растворов концентрации 50 мг/л без прерывания контакта фаз (1) и с прерыванием (2)

7.4. Применение гидратированного диоксида титана для очистки промышленных сточных вод

При изучении сорбционной способности ГДТ показано, что они обладают достаточно высокой емкостью по отношению к одно- и двухвалентным катионам из растворов с высокой исходной концентрацией по анализируемым элементам (таблица 7.8). Сорбция велась из растворов солей соответствующего металла в воде при Т:Ж=1:200, pH растворов 6-6.5

Таблица 7.8 – Сорбционные свойства ГДТ

Катион	Исходная концентрация металла растворе, мг/л	Степень сорбции, %	Емкость, мг/г
Cs^{+}	579	99.3	116.3
Sr^{2+}	718	99.8	143.7
Cu^{2+}	510	99.7	101.7
Co^{2+}	519	98.4	100.1
Ni^{2+}	490	96.3	94.4
Cd^{2+}	640	60.2	76.9
Pb^{2+}	1070	66.3	142.3
Zn^{2+}	400	45	36.3
Sn^{2+}	410	99.5	81.0

На основании полученных результатов ряд максимально достигаемой сорбционной емкости для выбранных катионов металлов можно представить как Sr^{2+}>Pb^{2+}>Cs^{+}> Cu^{2+}>Co^{2+}> Ni^{2+}>Sn^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}

Исследовано извлечения РЗЭ с использованием ГДТ. Процесс вели из растворов выщелачивания фосфогипса в динамическом режиме, скорость пропускания раствора составляла 5 кол.об/ч (таблица 7.9). Исходное pH раствора соответствовало 2.2. В качестве объекта сравнения была выбрана смола КУ-2, используемая для концентрирования РЗЭ (Приложение 12).

Таблица 7.9 – Сорбция РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса.

Анализируемый элемент	Концентрация в растворе				
	Исходная концентрация, мг/л	После сорбции на КУ-2		После сорбции на ГДТ	
		мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
La	198	70.61	35.6	26.97	13.6
Ce	223	93.69	42	22.05	9.9
Pr	17.68	6.10	34.5	1.38	7.8
Nd	41.13	15.88	38.6	3.72	9.0
Sm	4.3	1.22	28.4	0.21	4.9
Y	9.64	3.74	38.8	0.72	7.5
Gd	5.61	1.77	31.5	0.35	6.2
Tb	0.69	0.17	24.6	0.036	5.2
Dy	2.87	0.76	26.5	0.15	5.2
Ho	0.46	0.127	27.6	0.026	0.6
Er	0.95	0.276	29.0	0.052	0.5
Tm	0.1	0.025	25	0.003	3
Yb	0.42	0.104	24.8	0.013	3.1
Lu	0.04	0.010	25	0.001	2.5
Eu	1.27	0.35	27.6	0.063	5.0
Емкость сорбента, мг/г		77.8		112.6	

Полученные результаты свидетельствуют, что ГДТ позволяет проводить более глубокое извлечение РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса, чем на КУ-2. Следует отметить, что кальций, являющийся основной макропримесью в растворах, не сорбируется данным материалом. Емкость ГДТ по лантаноидам составляет 112 мг/г, что сопоставимо со значениями емкости (Е=100-110 мг/г) сульфокатионитов С-150 и CYBBER K 120.

Одной из областей использования катионита является умягчение и очистка воды. Для сравнения сорбционных свойств очистку воды проводили

с использованием ГДТ и промышленного слабокислотного карбоксильного катионита Purolite C104, применяемого для умягчения воды и селективного извлечения переходных металлов из водных сред. Основные технические характеристики исследуемых ионитов приведены в таблице 7.10.

Таблица 7.10 – Технические характеристики и стандартные рабочие условия ионитов

Показатель	Purolite C104	ГДТ
Внешний вид	Непрозрачные сферические частицы	
Функциональные группы	R-COOH	R-OH
Ионная форма	H^+	H^+
Размер частиц, мм	0.3-1.2	0.5-1.0
Обратимое набухание, %	85	-
Насыпная масса, г/см^3	0.74-0.77	0.85-0.90
Полная обменная емкость, мг-экв/г	Не менее 4.2	Не менее 3.6
Стабильность в диапазоне pH	0-14	2-14
Рабочая область pH	5-14	6-12

Испытания проводили на реальных водах в динамических условиях, фильтрующая загрузка ионита составляла 400 мл, скорость потока – 5 кол.об/час. Состав исходной воды (мг/л): Ca – 30, Pb – 15, Mn – 7, Cu – 36, Ni – 24, Fe - 75, Zn – 19, Cr – 12.

Основной целью испытаний являлась оценка эксплуатационных свойств сорбционных материалов по ионам цветных металлов и солям жесткости. В результате испытаний было очищено 250 дм^3 воды (Приложение 13). Полученные результаты сведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 – Результаты испытаний катионитов

Определяемые катионы	Концентрация металла в фильтрате, мг/л	
	«Purolite» С-104	ГДТ
после пропускания 75 л		
Ca	80	40
Pb	0.0107	0.0060
Mn	0.0049	0.0016
Cu	0.1462	0.0295
Ni	0.0214	0.0050
Fe	0.30	0.10
Zn	0.4916	0.010
Cr	0.020	0.00
после пропускания 250 л		
Ca	64	4
Pb	4.37	н/о
Mn	1.8721	н/о
Cu	0.3418	н/о
Ni	0.0677	0.0021
Fe	-	-
Zn	0.5911	0.0452
Cr	нпо	н/о

В результате проведенных испытаний установлено, что ГДТ обеспечивает эффективную очистку воды от катионов жесткости и поливалентных металлов. По сравнению с С-104 гидроксид титана обладает повышенной емкостью по отношению к катионам поливалентных металлов и селективностью к катионам жесткости. При пропускании 250 дм^3 воды для ГДТ не обнаружено повышения концентрации в фильтрате ни по одному из контролируемых ионов, в то время как для С-104 концентрация поливалентных металлов после пропускания 250 л раствора начала расти. Поскольку С-104 более селективен к катионам жесткости, эффективность удерживания поливалентных ионов зависит от общей жесткости воды.

Основными стоками кожевенного производства являются соединения хрома, которые попадают с отработанными растворами в канализацию и со сточными водами – в природные водоемы. Находясь в составе природных вод, соединения хрома вызывают изменения в организмах водных растений и животных, а через них воздействуют на всю биосферу. Токсичностью обладают соединения хрома двух главных его окислительных составляющих Cr(III) и Cr(VI). Известно, что хром(VI) более ядовит, чем хром(III). Однако в

условиях природных вод возможны взаимные переходы Cr(III) и Cr(VI). Cr(VI) легко восстанавливается до Cr(III) в присутствии Fe(II), сульфитов и некоторых органических веществ, содержащих SH-группы. В сточных водах кожевенных производств основная часть хрома (более 95%) присутствует в виде хрома(III). Содержание более токсичного хрома(VI) обычно составляет около 1% от общего содержания хрома в сточных водах.

Сточные воды кожевенного производства обычно представляют собой общие сточные воды производства и сточные воды процесса дубления и промывки. Нами были проведены исследования по очистке сточных вод кожевенного производства с использованием ГДТ (Приложение 14). Сорбцию проводили в статических условиях, массовое отношение ионита к раствору составляло 1:200. Результаты исследований приведены в таблице 7.12.

Таблица 7.12 – Результаты испытаний по очистке сточных вод кожевенного производства от соединений хрома

Показатели	Концентрация, мг/л	Содержание Cr^{3+} после очистки, мг/л	Степень сорбции, %	Емкость сорбента, мг/г
Общие сточные воды производства				
Хлориды	1500			
Азот общий	100			
Азот аммонийный	70			
Cr^{3+}	59.6	0.14	99.8	11.9
Cr^{6+}	6.1	0.038	99.4	1.2
pH	8.11			
Сточные воды процесса дубления и промывки				
Хлориды	1000			
Cr^{3+}	28.9	0.01	99.9	5.8
Cr^{6+}	3.7	0.02	99.5	0.7
pH	4.4			

Сорбция хрома гидроксидом титана для всех исследуемых систем превышает 99%. Остаточная концентрация ионов хрома в растворе ниже значений ПДК. Очевидно, что ГДТ могут успешно применяться для очистки стоков кожевенных производств от ионов Cr(III) и Cr(VI).

На основании проведенных исследований сорбционных свойств гидратированного диоксида титана можно сформулировать следующие выводы:

1. Изучены кислотно-основные свойства ионитов на основе ГДТ. Показано, что в составе ГДТ присутствуют 2 типа функциональных групп, со значениями pK_1=4.2-6.0 и pK_2=7.6-7.92.

2. Рассчитаны кинетические параметры процесса сорбции ионов Na^+ на ГДТ, коэффициент диффузии составляет $1\text{-}4\cdot10^{-8}$ $см^2$/сек. Показано, что скорость обменных процессов уменьшается с увеличением содержания коллоидного титана в золе за счет образования плотных гелей, структура которых формируется за счет полимерных -Ti-O-Ti- цепочек. Для продуктов, полученных из СТА значение коэффициента диффузии выше, по сравнению с ГДТ из СТМ. Такая закономерность обусловлена наличием иона аммония в золе СТА, препятствующего полимеризации гелей.

3. Проверена возможность использования ГДТ для очистки растворов, имитирующих ЖРО. Присутствие конкурирующих ионов заметно снижает сорбционную способность материала. Для пары катионов Sr^{2+}-Ca^{2+} коэффициент распределения сохраняет значение 10^4 мл/г до содержания макропримеси 0.15 моль/л, для пары Cs^+-Na^+ значение K_d в этих условиях составляет 10^3. Рассчитаны константы обмена для пары Na-Cs и Ca-Sr, которые составляют 11.3 и 32.5 соответственно.

4. Изучена сорбционная способность ГДТ по отношению к катионам щелочных, щелочно-земельных, цветных и тяжелых металлов. По значениям максимальной обменной емкости ряд для выбранных катионов металлов можно представить как $Sr^{2+}>Pb^{2+}>Cs^+>Co^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Sn^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$. 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, а с другой стороны, способствует повышению количества мостиковых обменных центров, что ведет к повышению сорбционной способности материалов.

5. Рассчитана статическая обменная емкость для исследуемых катионов и количественные характеристики процесса сорбции. Изотермы

сорбции катионов кадмия и свинца лучше описываются моделью Фрейндлиха, сорбции катионов цинка и никеля – моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха. Изучены кинетические особенности процесса сорбции катионов свинца и меди и показано, что кинетика сорбции выбранных катионов лимитируется внутренней диффузией.

6. Показано, что ГДТ позволяет проводить глубокое извлечение лантаноидов из растворов выщелачивания фосфогипса. Емкость ГДТ по лантаноидам составляет 112 мг/г, что выше значения емкости по данным элементам смолы КУ-2 и сопоставимо со значениями емкости по данным элементам сульфокатионитами.

7. Испытания по использованию ГДТ в системе очистки воды показали, что ГДТ обеспечивает эффективную очистку воды от катионов жесткости и поливалентных металлов. По сравнению с карбоксильным катионитом С-104 ГДТ обладает повышенной емкостью по отношению к катионам поливалентных металлов и селективностью к катионам жесткости. Проверена возможность удаления ионов хрома из стоков кожевенных производств. Показано, что ГДТ может успешно применяться для очистки стоков от ионов Cr(III) и Cr(VI).

Глава 8. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ТИТАНОФОСФАТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФОСФОРНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В данной главе представлен новый вариант получения композиционного фосфата титана при разложении сфенового концентрата фосфорной кислотой.

8.1. Изучение условий разложения сфена ортофосфорной кислотой

Большинство известных способов переработки сфена – основаны на гидрометаллургическом переделе, где определяющей операцией является разложение $CaTiSiO_5$ различными минеральными кислотами с концентрированием титана(IV) в виде, удобном для дальнейшего практического использования.

Наиболее полно изучено сернокислотное разложение сфена. Подробно этот способ рассмотрен в главе 2. В зависимости от выбранных условий разложения сфена в качестве конечных продуктов получают титанилсульфат моногидрат – $TiOSO_4 \cdot H_2O$ [26], аммоний титанилсульфат – $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [34, 359-360] или фосфата титана – $Ti(OH)_{2(1-x)}(HPO_4)_x \cdot H_2O$ [361-362].

При взаимодействии с соляной кислотой [363] все компоненты минерала, за исключением кремния, образуют водорастворимые хлориды.

$CaTiSiO_5 + + 6HCl \rightarrow TiCl_4 + CaCl_2 + SiO_2\downarrow + 3H_2O$

В оптимальных условиях: концентрация HCl-35.4%, Т:Ж=1:3, медленное нагревание пульпы до 105^oC для предотвращения потерь хлористого водорода степень перехода титана(IV) в раствор достигает 90%. Разделение титана(IV) и кальция, находящихся в солянокислом растворе, осуществляется путем его термического гидролиза с предварительным удалением избытка HCl (25-45% от исходного объема раствора). Образующийся осадок гидроксида титана прокаливают с получением диоксида титана, состоящего из смеси анатаза и рутила. Введение в гидратированный осадок перед прокаливанием сульфата цинка в количестве 0.4-0.5% ZnO по отношению к массе осадка способствует повышению

степени рутилизации до 100% без ухудшения белизны диоксида титана [364]. Принципиальная технологическая схема солянокислотной переработки сфена представлена на рисунке 8.1.

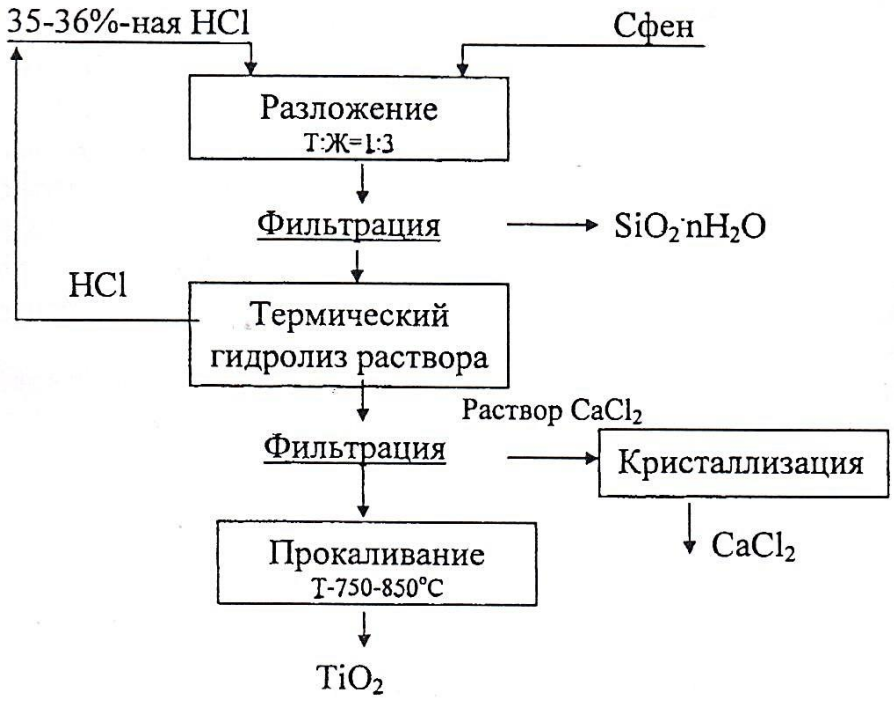


Рисунок 8.1 – Принципиальная технологическая схема солянокислотной переработки сфена

При взаимодействии с разбавленными растворами соляной кислоты – 15-20% HCl в присутствии фторсодержащих кислот [365], расход которых составляет 0.4 моль F/мольTiO_2, кальций концентрируется в солянокислом растворе. За 5 ч разложения извлечение кальция в раствор составляет 94-98%. Твердый остаток представляет собой кристаллические фазы TiO_2, аморфного кремнезема и невскрытых минералов, которые отделяют гравитационным обогащением от титаносиликатного продукта. Авторы предлагают использовать последний в качестве белого наполнителя или термогидролизом выделять диоксид титана. Однако, использование специального оборудования и утилизация жидких стоков, содержащих F-ион, затрудняют реализацию данной технологии.

Разложение сфена концентрированной азотной кислотой [366] приводит к получению титанокремнеземного продукта, представляющего собой смесь

рутила и SiO_2. Дальнейшая сернокислотная переработка такого осадка требует определенных усилий. Предварительная механоактивация сфена в планетарной мельнице в среде углекислого газа [367] сопровождается структурными нарушениями минерала, что позволяет вести азотнокислотное разложение сфена разбавленной кислотой. Так, при обработке сфена 15-20% HNO_3, Т:Ж=1:10 и комнатной температуре титан(IV) и кальций переходит в раствор на 96-98%. Недостатком такого способа является значительное увеличение технологического потока с получением разбавленных азотнокислотных стоков, требующих затрат на их утилизацию.

При изучении взаимодействия сфена с 25% азотной кислотой было обнаружено, что кальций эффективно выщелачивается в раствор в виде $Ca(NO_3)_2$ при разложении минерала в присутствии F-иона.

$$CaTiSiO_5+2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+TiO_2SiO_2(H_2O)\downarrow$$

Твердая фаза представляет собой смесь аморфного кремнезема и кристаллического TiO_2 в виде анатаза, которую обрабатывают 94% серной кислотой при температуре 105^oC в течение 5 ч. Водное выщелачивание полученной титансодержащей фазы позволяет получать концентрированные по титану(IV) растворы, которые используются для получения пигментного диоксида титана или другой продукции [368]. Принципиальная технологическая схема азотнокислотного разложения сфенового концентрата на пигментный диоксид титана приведена на рисунке 8.2.

Одним из вариантов такой технологии является получение титанофосфатного сорбента из титанокремнеземного полупродукта [369]. С этой целью последний обрабатывали фосфорной кислотой при 140-150^oC с получением сорбента, в котором $TiOHPO_4$, был равномерно распределен в матрице гидратированного кремнезема.

Все предложенные технологии переработки сфена являются многостадийными, предполагают использование специального оборудования (в случае применения фторсодержащих соединений) и утилизации жидких кислых стоков. В литературе отсутствуют данные по использованию для разложения сфена других минеральных кислот и, в частности, ортофосфорной кислоты.

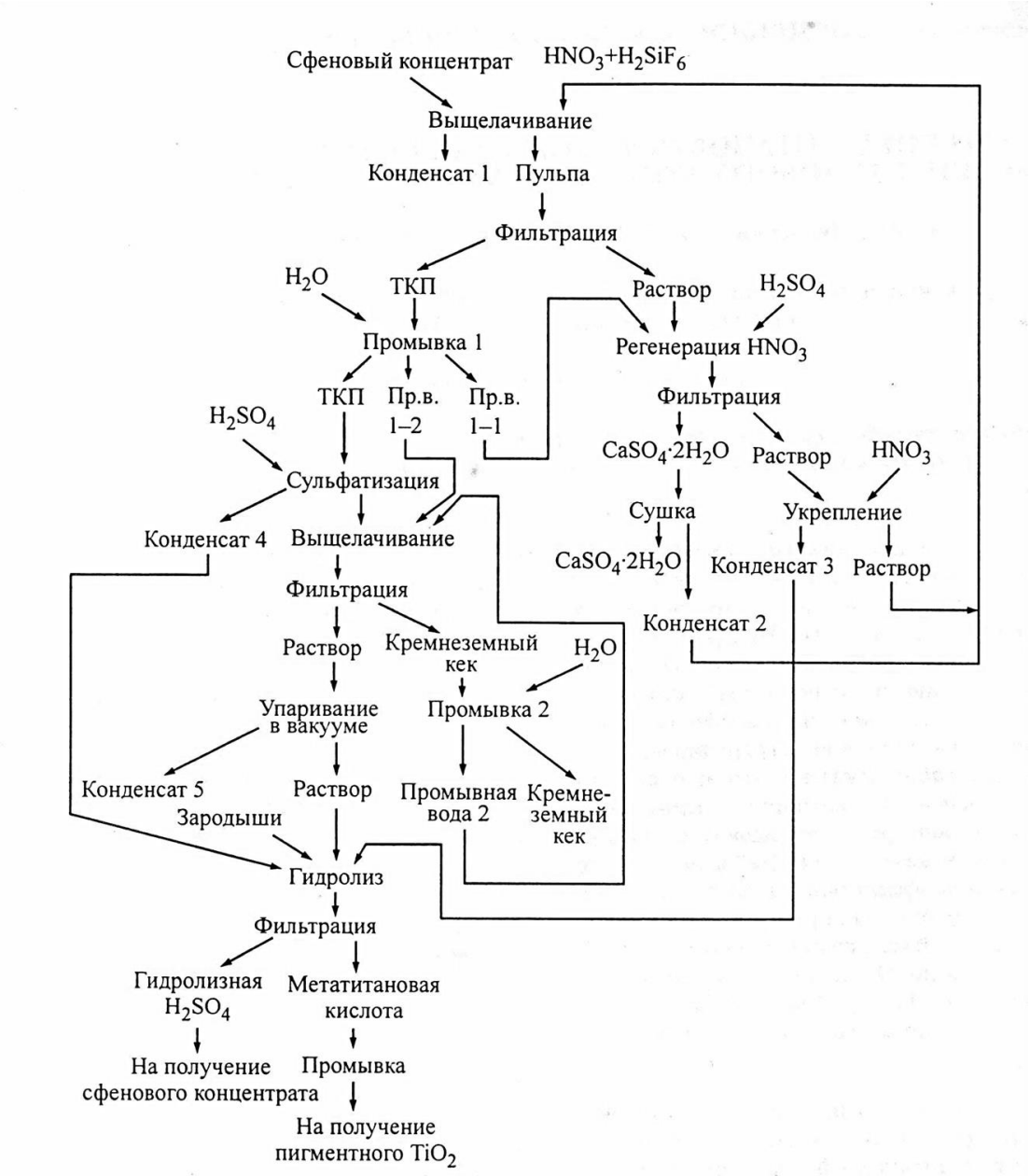


Рисунок 8.2 – Принципиальная технологическая схема азотнокислотного разложения сфенового концентрата на пигментный диоксид титана

В качестве объекта исследования использовался измельченный сфеновый концентрат (фракция менее 63мкм) состава, мас.%: TiO_2-37.7, CaO-25.4, SiO_2-25.4 и ортофосфорная кислота. Концентрация H_3PO_4 при разложении концентрата варьировалась от 40 до 80%, процесс протекал 12 ч при температуре кипения реакционной смеси, массовое отношение концентрата и кислоты в исходной смеси изменяли в пределах $T:V_ж$=1:4-8 (таблица 8.1) [370].

Таблица 8.1 – Условия разложения сфена ортофосфорной кислотой

Концентрация H_3PO_4, %	$T:V_ж$	$(TiO_2+CaO):P_2O_5$ моль, по стехиометрии
80	1:4	1:2.9
70	1:4	1:2.2
60	1:4	1:1.8
50	1:4	1:1.4
40	1:8	1:1.24

Эксперимент проводили в лабораторном реакторе, снабжённом мешалкой, термометром и обратным холодильником, по следующей методике. В реактор заливали заданное количество фосфорной кислоты и постепенно при перемешивании добавляли расчетное количество сфенового концентрата. Полученную суспензию нагревали до температуры кипения и выдерживали при перемешивании 12 часов. В процессе нагревания через каждые 2 ч из реакционной массы отбирали пробы, разделяли фильтрованием жидкую и твердую фазы. Состав жидкой фазы устанавливали с помощью атомно-адсорбционного спектрометра AAS 300 Perkin-Elmer. Скорость выщелачивания элементов в выбранных условиях рассчитывали по формуле [371]

$$R=\frac{\Delta C \cdot V}{m \cdot t},$$

где R – скорость выщелачивания анализируемого элемента за выбранный промежуток времени, моль/г·сек; ΔC – изменение концентрации анализируемого элемента в фильтрате, моль/л; V – объем фильтрата, л; m – масса минерала, г; t – время выщелачивания, сек.

По окончании процесса разложения реакционную массу охлаждали и фильтрованием отделяли полученный осадок, промывали его водой до pH-2.0-3.5 и подвергали термообработке при 60^{o}C. Определяли состав и свойства конечных продуктов.

Известно, что кристаллическая структура сфена определяется изолированными группами $[SiO_4]$, связанными друг с другом цепочками Ti-октаэдров в плоскости 010. Между цепочками расположены колонки Ca-O призм. Ионы кальция расположены в полостях между титаном и кремнием и

окружены семью атомами кислорода [372] (рисунок 8.3). Имея различные позиции в кристаллической решётке и число связей в структурной сетке, структурообразующие катионы обладают различной активностью при взаимодействии с реагентами.

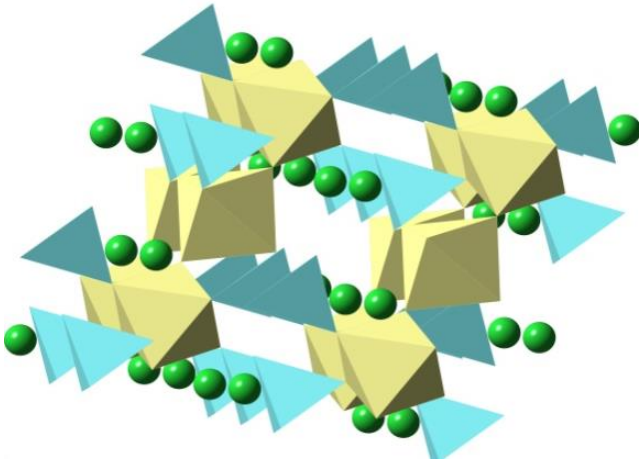


Рисунок 8.3 – Кристаллическая структура сфена [373]

С точки зрения теории поверхностного комплексообразования растворение минералов является последовательностью нескольких реакции: массоперенос H^+, OH^- или лигандов к поверхности минерала; адсорбция их на поверхности с образованием поверхностных комплексов; поверхностные химические реакции; выщелачивание элемента с поверхности; массоперенос элемента в объем раствора [374].

Схематично последовательность реакции можно представить следующим образом:

$$=M + L(aq) \xleftrightarrow{Kad} ML \xrightarrow{Klig} ML(aq), \text{ где}$$

M – оксидный поверхностный комплекс,

L – лиганд, присутствующий в растворе.

Реакции адсорбции на поверхности оксидных комплексов, их активация с установлением равновесия проходят значительно быстрее, чем выщелачивание элемента с поверхности, поэтому транспортные реакции продуктов с поверхности являются лимитирующими для растворения минерала. В гетерогенных системах, образованных минералом и водным раствором реагента, потенциалопределяющими ионами являются H^+ и OH^-, поэтому заряд поверхности твердых частиц зависит от pH раствора и характеризуется точкой нулевого заряда (pHт.н.з.), в которой количество положительных и отрицательных потенциалопределяющих ионов,

сорбированных на поверхности, одинаково, и суммарный поверхностный заряд равен нулю:

$>MO^- = >MOH_2^+$

Величина $pH_{т.н.з}$ зависит от силы взаимодействия центрального атома поверхностного гидроксида с кислородом связанной с ним OH^- группы. Для SiO_2, TiO_2 и CaO pHт.н.з. равны соответственно 2, 5.5 и 9.9 [198]. Это означает, что в кислой области pH кальциевые поверхностные центры (>Ca-OH) более реакционноспособны, чем титановые и кремниевые поверхностные центры (>Ti-OH, >Si-OH).

По мере растворения титана и кальция на гранях, ребрах и вершинах кристаллов остается нескомпенсированным возрастающее количество отрицательных зарядов кремнекислородных тетраэдров, которые в условиях высокотемпературной обработки минерала должны образовывать самостоятельную фазу кремнекислоты. Экспериментальные данные подтвердили сделанные выводы. Так, при обработке сфена ортофосфорной кислотой происходит выщелачивание кальция в жидкую фазу (рисунок 8.4).

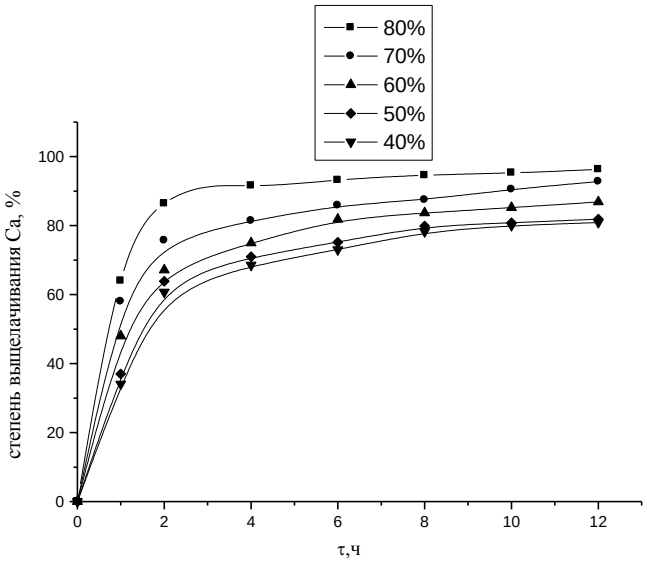


Рисунок 8.4 – Кинетика выщелачивания кальция (по CaO) из сфена при различной концентрации H_3PO_4

Ход кривых свидетельствует о том, что первая стадия процесса (внешнедиффузионная) длится примерно 2 часа и количество извлеченного кальция повышается с увеличением концентрации H_3PO_4. Далее процесс переходит во внутридиффузионную стадию, при которой скорость выщелачивания катиона постепенно замедляется. Чем выше исходная

концентрация кислоты, тем больше степень выщелачивания кальция. Скорость выщелачивания кальция также зависит от концентрации кислоты. Чем выше исходная концентрация H_3PO_4, тем быстрее протекает процесс (рисунок 8.5). Через 8 часов от начала процесса скорость перехода катиона в жидкую фазу составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/г·с практически не зависит от исходной концентрации кислоты.

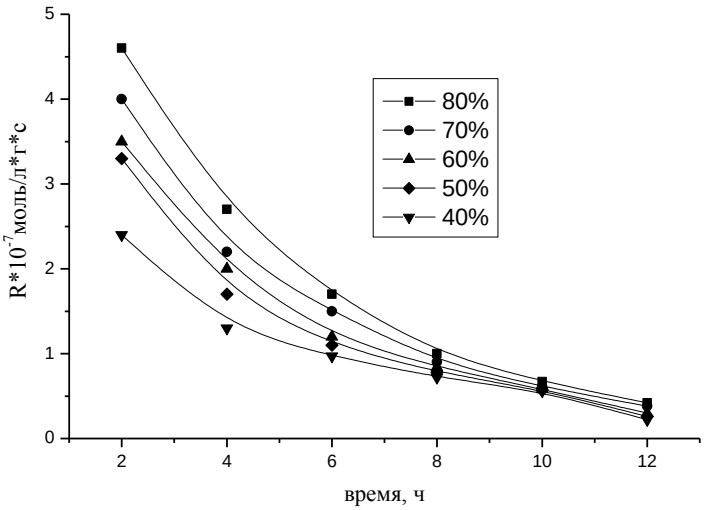


Рисунок 8.5 – Зависимость скорости извлечения кальция (по CaO) из сфена от концентрации H_3PO_4

При разложении сфена 80-70% H_3PO_4 кальций концентрируется в жидкой фазе и, достигнув предела насыщения, выпадает в осадок в виде кислой соли – $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Причём снижение концентрации H_3PO_4 ведет к уменьшению доли $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в осадке, соответственно его количество в жидкой фазе увеличивается. При разложении минерала 40%-ной H_3PO_4 весь кальций остаётся в жидкой фазе до окончания процесса.

Процесс выщелачивания кальция сопровождается нарушением структурного порядка кристаллической решетки сфена и активацией Ti-катиона, взаимодействующего с ортофосфорной кислотой с образованием TiP. Титан, присутствующий в осадке, может находится как в виде фосфата титана, так и в виде частиц неразложившегося сфена. С помощью оптического микроскопа была отобрана фаза, состоящая из неразложившихся частиц сфена. Методом РФА было обнаружено, что частицы сфена претерпели существенные изменения. Изменилась кристалличность образца, SiO_2, присутствующий в минерале, стал аморфным. Состав конечных

продуктов, полученных при разложении сфена фосфорной кислотой, приведен в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – Состав осадков, полученных при разложении сфена через 12 ч.

Концентрация H_3PO_4, %	Содержание в осадке, моль				Степень разложения, %
	TiO_2	P_2O_5	CaO	SiO_2	
80	0.265	0.27	0.02	0.28	98.1
70	0.28	0.26	0.04	0.30	92.9
60	0.31	0.24	0.06	0.32	91.2
50	0.34	0.23	0.09	0.33	67.6
40	0.35	0.22	0.09	0.34	62.8

В этих условиях кальций концентрируется в растворе, а титан(IV) и кремний формируют композиционный осадок. Степень связывания титана в фосфатное соединение была рассчитана исходя из содержания TiO_2 и P_2O_5 в осадках. На основе структурной формулы фосфата титана, образующегося при разложении сфена ($Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (согласно данным РФА), мольное отношение в таком соединении TiO_2:P_2O_5=1:1, и не связанный с P_2O_5 титан(IV) можно отнести к частицам неразложившегося минерала. При использовании 80% H_3PO_4 степень разложения по TiO_2 составляет более 98%. Снижение концентрации кислоты ведет к уменьшению скорости выщелачивания кальция, что сопровождается замедлением процесса протонирования оксидной части титана, и соответственно его последующим фосфатированием (рисунок 8.6). Количество ортофосфорной кислоты во всех опытах превышало стехиометрически необходимый её расход на связывание кальция и титана. Несмотря на это степень разложения титанита оказалась выше в том случае, где концентрация ортофосфорной кислоты выше (рисунок 8.7).

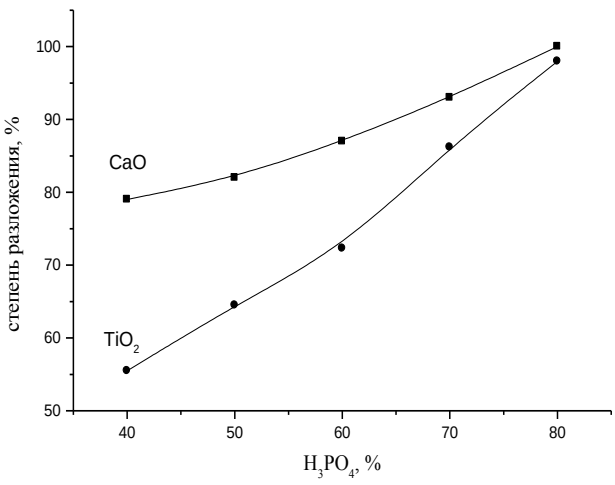


Рисунок 8.6 – Зависимость степени разложения титанита по CaO и TiO_2 от концентрации H_3PO_4

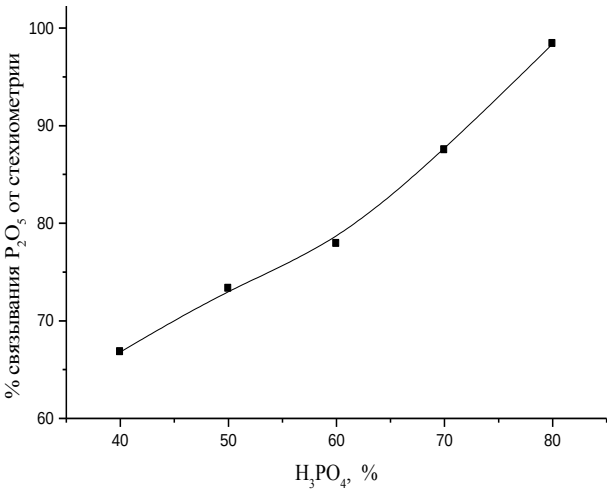


Рисунок 8.7 – Степень связывания P_2O_5 от стехиометрии в зависимости от концентрации H_3PO_4

При промывке водой осадков, полученных в процессе разложения сфена, происходит растворение содержащейся в них кислой кальциевой соли. Остаточное количество кальция в конечных продуктах – 1-5% по CaO, обусловлено присутствием в осадке частиц неразложившегося минерала.

Что касается поведения кремния, то можно с определённой уверенностью сказать, что это наименеее активный структурообразующий катион титанита. Выщелачивание кремния в жидкую фазу ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) было отмечено только при использовании 80% ортофосфорной кислоты. Образование кремнесодержащей фазы $SiO_2 \cdot nH_2O$ происходит по мере разрушения кристаллической решётки сфена. Отмечено, что с уменьшением концентрации фосфорной кислоты степень гидратации оксида кремния увеличивается.

8.2. Изучение состава фаз, выделенных при фосфорнокислотном разложении сфенового концентрата

Полученные осадки были исследованы дифференциально-термическим, рентгенофазовым и ИК спектроскопическим методами анализа.

Термическое поведение продуктов разложения сфена представлено на рисунке 8.8.

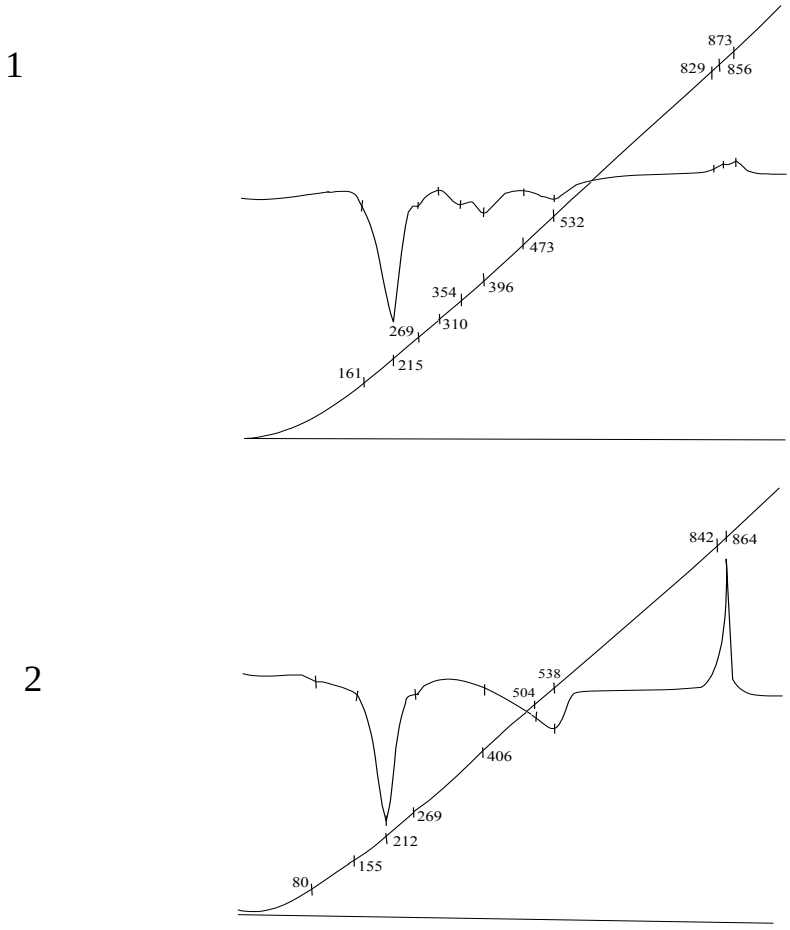


Рисунок 8.8 – ДТА продуктов, полученных при разложении сфена фосфорной кислотой концентрации :80% (1), 50% (2)

На кривых ДТА наличие 2 эндотермических эффектов 212-270 и 532-538^{o}C, сопровождающихся убылью массы (рисунок 8.9), свидетельствует о ступенчатой дегидратации продукта. Сопоставление данных ТГА и ДТА показало, что до 215^{o}C удаляется 0.87 молекулы H_2O, при нагревании до 550-580^{o}C еще 0.83 молекулы H_2O. Очевидно, что исследуемые образцы содержат 2 типа воды, удерживаемой в продукте с различной прочностью. Сохранение воды до высоких температур может быть обусловлено только присутствием фосфатных групп в протонированной форме. Процесс дегидратации, по-видимому, включает стадии удаления адсорбционной H_2O, и конституционной воды, образующейся при конденсации кислых фосфатных групп. Экзотермический эффект при 864-873^{o}C не сопровождается изменением массы и связан с образованием кристаллического пирофосфата титана состава TiP_2O_7. Общие потери веса составляют 11.77 и 13.61% для

образцов полученных с использованием 80% и 40% H_3PO_4 соответственно. Следует отметить, что снижение концентрации кислоты на разложение ведет к изменению внутреннего строения конечных продуктов. В частности, для продукта, полученного с использованием 50%-40% H_3PO_4 наблюдаются потери веса (1.8%) при температуре выше 600^oC, что обусловлено процессами конденсации силанольных групп.

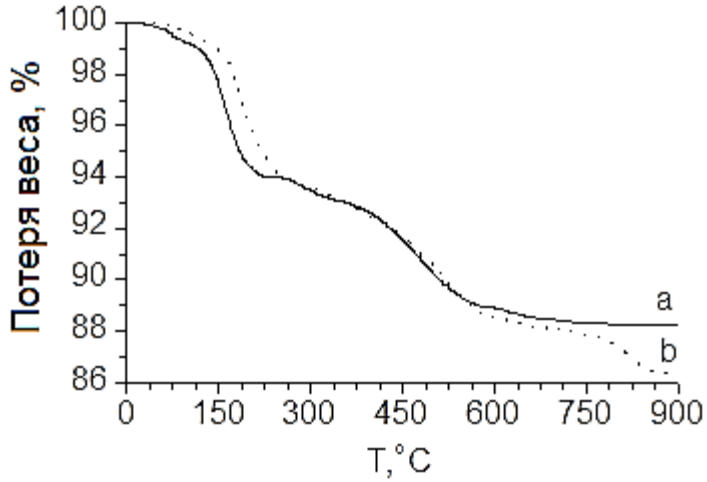


Рисунок 8.9 – ТГ анализ продуктов, выделенных с использованием H_3PO_4 концентрации, %: a – 80, b – 40

Полученные данные ДТА хорошо согласуются с данными по термогравиметрическому исследованию фосфата титана состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, изложенными в работах [144].

ИК спектры конечных продуктов (рисунок 8.10) являются типичными спектрами α-формы фосфата титана -$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-TiP). Основное отличие представленных спектров заключается в изменение интенсивности связей, относящихся к валентным и деформационным колебаниям ОН групп при 3556 and 3479 $см^{-1}$, что обусловлено увеличением степени гидратации кремнийсодержащей фазы по мере снижения концентрации ортофосфорной кислоты на разложение. Следует отметить, что даже для образцов, в которых количество неразложившегося сфена составляет почти 40%, отсутствуют основные пики, присущие минералу, в частности валентные колебания кремнекислородного тетраэдра в области 900 $см^{-1}$. Это означает, что неразложившиеся частицы минерала претерпевают значительные изменения. Известно, что для модификаций SiO_2, когда тетраэдры SiO_4 не изолированы,

а полностью связаны один с другим, основная полоса поглощения смещается в область 1100 $см^{-1}$. Поэтому для представленных образцов возможно наложение двух составляющих в области 1000-1150 $см^{-1}$: валентных колебаний Si-O и P-O связей. С уменьшением степени разложения минерала пики, относящиеся к колебаниям P-O связи HPO_4^- группы становятся менее разрешенными, что является подтверждением вышесказанного.

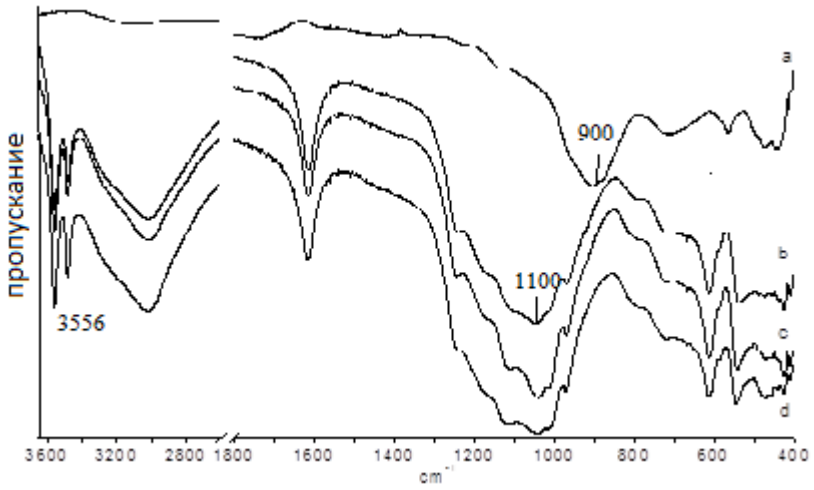


Рисунок 8.10 – ИК спектры исходного сфена (a) титанофосфатных продуктов (b-d) после 12 ч разложения ортофосфорной кислотой концентрации 80% (b), 60% (c) и 40% (d)

ИК спектры продуктов, полученных при различном времени разложения сфена 60% H_3PO_4 (рисунок 8.11) показывают, что с увеличением времени разложения адсорбционные связи, относящиеся к колебаниям фосфатных групп, в области 1000-1240 $см^{-1}$ становятся более разрешенными, что свидетельствует об изменениях в кристаллической структуре сфена с течением времени. Полосы при 548 $см^{-1}$ можно отнести как к колебаниям P-O связи так и активными колебаниями Ti-O октаэдрической титанокислородной группы [375]. Поскольку интенсивность этих колебаний увеличивается с уменьшением содержания невскрытого сфена в образцах, то логично предположить, что эта частота не относится к колебаниям TiO_6 октаэдра, а связана с колебаниями P-O связей. Небольшое отличие наблюдается в спектре, полученном через 2 ч от начала разложения. Колебания P-OH групп при 1249 $см^{-1}$ смещаются в длинноволновую область и проявляются при 1231 $см^{-1}$, что характерно для P-OH колебаний $H_2PO_4^-$ групп [178]. Появление колебаний при 651 $см^{-1}$, которые относятся к O-P-O

колебаниям PO_4^{3-} групп, и отсутствие характеристических P-O-P колебаний HPO_4^{2-} групп при 970 см$^{-1}$ позволяют предположить, что в этом продукте наряду с α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ фазой присутствует промежуточная фаза состава $Ti(H_2PO_4) \cdot (PO_4) \cdot H_2O$, известная как γ-фаза или смесь γ-TiP и δ-TiP, $Ti(H_2PO_4) \cdot (PO_4)$. Эти фазы являются метастабильными и в условиях высокотемпературного синтеза с течением времени переходят в α-фазу [113].

Небольшое отличие наблюдается в спектре, полученном через 2 ч от начала разложения. Колебания P-OH групп при 1249 см$^{-1}$ смещаются в длинноволновую область и проявляются при 1231 см$^{-1}$, что характерно для P-OH колебаний $H_2PO_4^-$ групп. Появление колебаний при 651 см$^{-1}$, которые относятся к O-P-O колебаниям PO_4 групп и отсутствие характеристических P-O-P колебаний HPO_4^- групп при 970 см$^{-1}$ позволяют предположить, что в этом продукте наряду с $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ фазой присутствует промежуточная фаза состава $Ti(H_2PO_4) \cdot (PO_4) \cdot H_2O$, известная как β-фаза. Эта фаза является метастабильной и в условиях высокотемпературного синтеза с течением времени переходит в α-фазу.

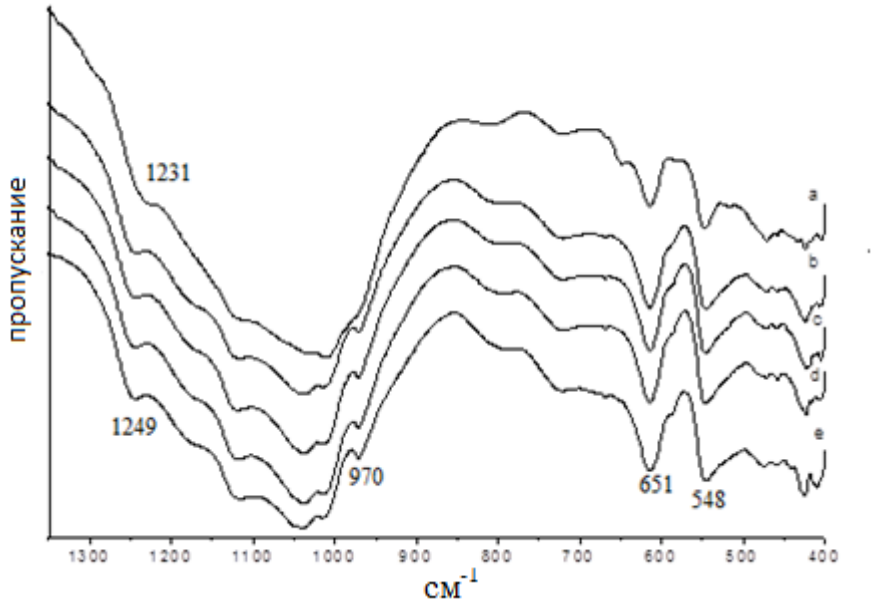


Рисунок 8.11 – ИК спектры титанофосфатной композиции, полученной при разложении 60% H_3PO_4 в течение 2ч (a), 4ч (b), 6ч (c), 8ч (d) and 12ч (e)

По данным РФА воздушносухой продукт, полученный при разложении минерала 40-80%- ной H_3PO_4, представляет собой кристаллическое вещество, структура которого соответствует соединению $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$

(первый интенсивный рефлекс соответствует значению d=8.6 Å) [102] (рисунок 8.12).

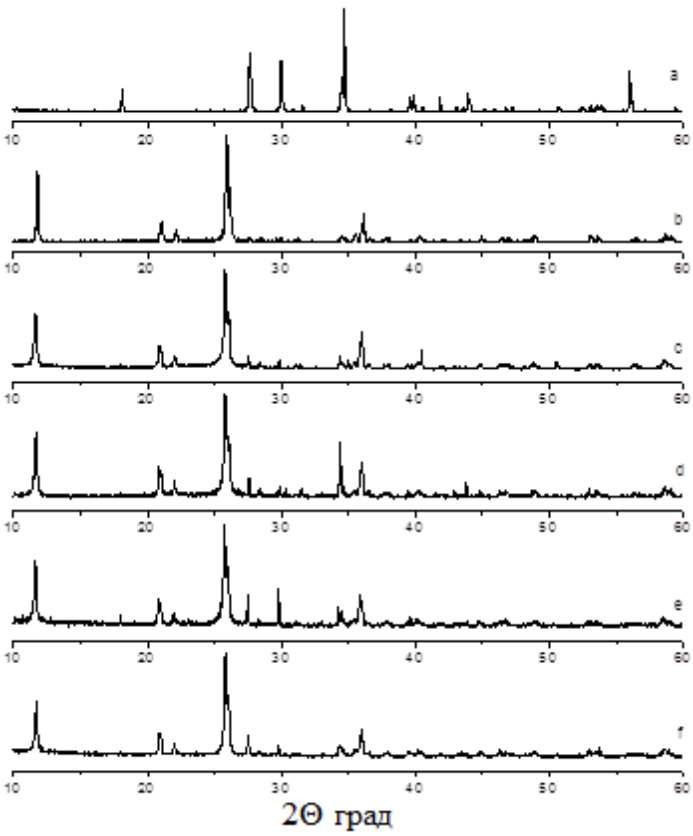


Рисунок 8.12 – РФА сфена(a) и титанофосфатной композиции (b-f) после разложения в течение 12 ч ортофосфорной кислотой 80% (b), 70% (c), 60% (d), 50% (e) and 40% (f)

Снижение концентрации ортофосфорной кислоты на разложение ведет к постепенному снижению интенсивности рефлексов, относящихся к фосфату титана. При этом помимо основной кристаллической фазы TiP обнаружена примесь сфена, и её количество заметно выше в случае использования 40%-60% H_3PO_4. Кинетика разложения показывает, что при использовании 80% ортофосфорной кислоты уже через 2 часа от начала процесса основной фазой в конечном продукте является α-TiP, в то время как при использовании 60% H_3PO_4 продукт разложения представляет собой смесь α, ß, γ-фаз фосфата титана [376] и невскрытого минерала. При разложении сфена 40% ортофосфорной кислотой, через 2 ч от начала процесса основная фаза твердого продукта представлена в виде частиц измененного минерала (рисунок 8.13).

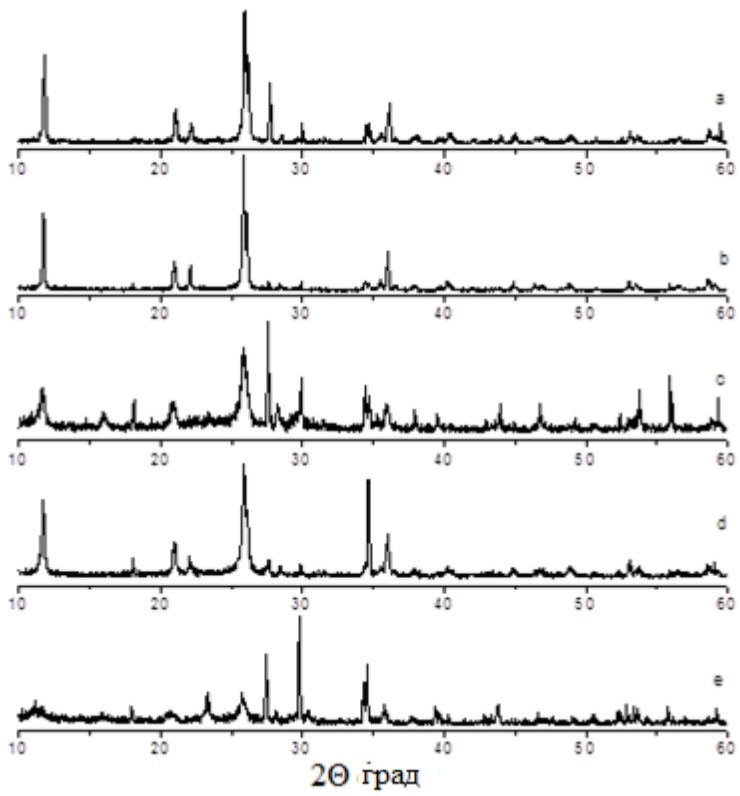
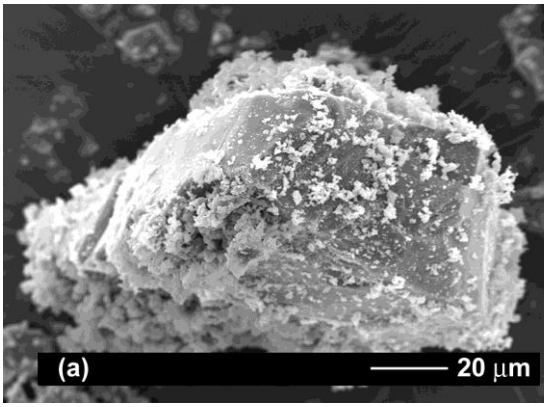
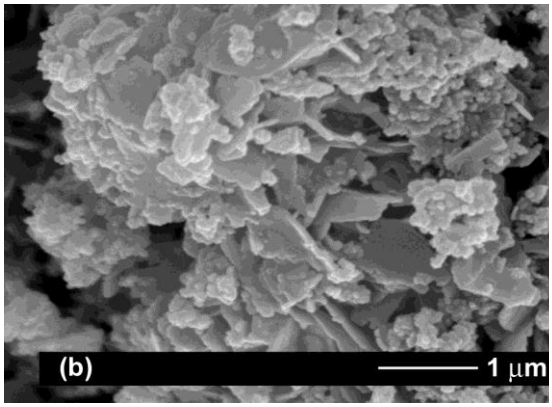


Рисунок 8.13 – РФА продуктов разложения сфена ортофосфорной кислотой концентрации 80% (a, b), 60% (c, d), 40% (e). Продукты получены после 2ч разложения (a, c и e) и 4ч (b, d).

Микрофотографии образцов титанофосфатных композиций, отобранных из реакционной массы в ходе разложения сфена, показывают, что на начальном этапе разложения разрушение структуры минерала сопровождается образованием пластинчатых частиц фосфата титана и агломератов кремнезема. Конечная композиция состоит из сферических частиц фосфата титана, размером около 2 мкм и аморфного кремнезема (рисунок 8.14).





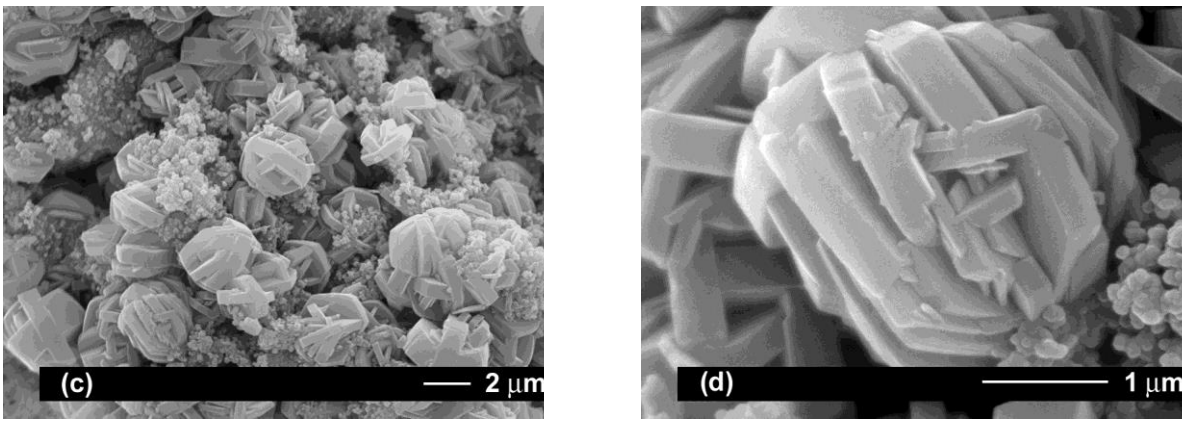


Рисунок 8.14 – СЭМ изображение частицы сфена (a) и титанофосфатных композиций полученных при разложении сфена ортофосфорной кислотой концентрации 40% H_3PO_4 через 2 часа от начала процесса, через 12 ч при разложении 60-80% H_3PO_4 (c-d)

^{31}P ЯМР спектры соединений, полученных при разложении сфена 40%-80% H_3PO_4 в течение 2 ч представлены на рисунке 8.15.

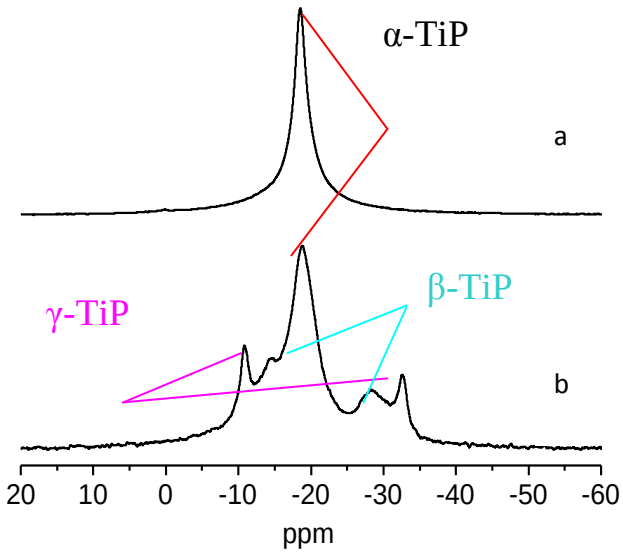


Рисунок 8.15 – ^{31}P ЯМР титанофосфатной композиции, полученной при разложении сфена (a) 80% H_3PO_4 и (b) 40% H_3PO_4

Относительно узкий резонансный пик при -18.4 ppm относится к окружению фосфора в кристаллическом α-TiP [377]. Данный сигнал регистрируется для всех образцов, полученных при разложении сфена 40-80% H_3PO_4 через 2-12 ч от начала процесса разложения. На рисунке 8.15b,

^{31}P ЯМР представлен спектр фосфата титана, полученный при разложении минерала 40-60% фосфорной кислотой в течение 2 ч. Такой спектр имеет резонансные частоты, относящиеся к окружению фосфора в α-TiP (-18.4 ppm), а химические сдвиги δ_{iso} (^{31}P) при -10.8 и -32.6 ppm идентифицируются как $H_2PO_4^-$ и PO_4-группы γ-фазы фосфата титана, $Ti(H_2PO_4)\cdot(PO_4)\cdot H_2O$ [118]. Резонансные пики при -14.4 и -28.2 ppm относятся к безводному $Ti(H_2PO_4)\cdot(PO_4)$, известному как β-TiP [378]. Математическая обработка спектра показала, что количество α-TiP, формирующегося в осадке в этих условиях составляет более 50%.

Следовательно, данные ИК спектроскопии и ^{31}P ЯМР показывают, что образование α-TiP проходит через промежуточные γ- и β- фазы, которые являются метастабильными в этих условиях. Процесс фазообразования TiP в композиции при разложении сфена 40-60% H_3PO_4 схематично можно представить в виде:

$Ti(H_2PO_4)\cdot(PO_4) \rightarrow Ti(H_2PO_4)\cdot(PO_4)\cdot H_2O \rightarrow Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$

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

При изучении состава кремнийсодержащей фазы, образующейся в процессе разложения сфена, использовали ^{29}Si ЯМР анализ (рисунок 8.16). Доказано, что кремний присутствует в композиции как виде частиц неразложившегося минерала (-80 ppm) [379], так и в виде самостоятельной фазы, которая характеризуется широким резонансным пиком в области -112 ppm и менее разрешенным плечом в области -102 ppm. Известно, что кремний, присутствующий в виде кварца проявляет широкие резонансные линии в области -111.5 ppm, которые принадлежат Q^4 Si (4Si, 0Ti) и характеризуют оксокремниевые соединения. Резонансные частоты при -102 ppm соответствуют Q^3 типу кремния и относятся к силанольным группам [380]. Чем более концентрированная кислота используется на разложение минерала, тем менее гидратированная фаза кремнезема образуется. В частности, при использовании 80% H_3PO_4, кремний, формирующийся в виде самостоятельной фазы, присутствует только в виде кварца.

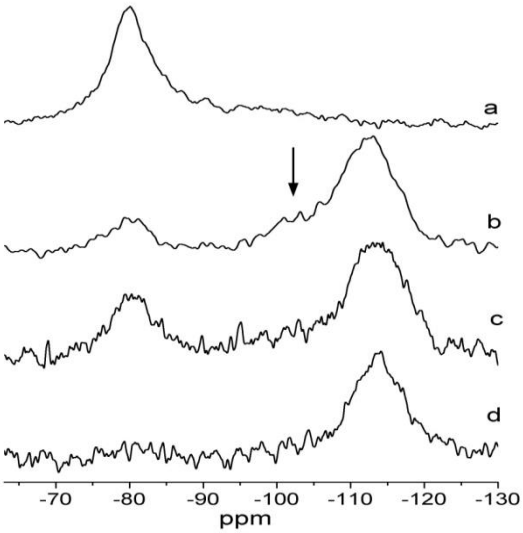


Рисунок 8.16 – ^{29}Si ЯМР спектры сфена (a) и кремнесодержащих продуктов, полученных при разложении сфена 40% H_3PO_4, 12 ч (b); 80% H_3PO_4, 2 ч (c) и 80% H_3PO_4, 12 ч (d)

8.3. Ионообменные свойства титанофосфатных композиций, полученных при разложении сфена ортофосфорной кислотой

Поскольку все синтезированные материалы относятся к титанофосфатной композиции, представляло интерес проверить их сорбционные свойства. В качестве объектов исследований были выбраны катионы Cs^+ и Sr^{2+}. Сорбцию проводили в статических условиях из хлоридных растворов, концентрация катиона металла составляла 1.2 г/л, Т:Ж=1:200.

Экспериментальные кривые, показывающие поглощение вышеназванных ионов в зависимости от кислотности среды представлены на рисунке 8.17. Основываясь на химической формуле TiP и полагая, что кремниевая составляющая является инертным носителем и не вступает в реакции ионного обмена, была рассчитана теоретическая обменная емкость композиций, которая составила 4.87-7.60 мг-экв/г в зависимости от количества фосфата титана в композиции.

Согласно полученным данным TiP начинает поглощать ионы Cs^+ при pH=2 и его сорбционная способность увеличивается с увеличением значений pH. Максимум поглощения - 1.62 мг-экв/г или 23% от теоретически возможной емкости получен для продукта, синтезированного с использованием 60% H_3PO_4. Жесткие условия разложения сфена ведут

формированию компактных осадков с низкой поверхностной активностью. Для композиций, полученных с использованием 40% H_3PO_4, осадки содержат до 40% сфена, что снижает их удельную сорбционную эффективность. Вместе с тем, максимальная сорбция такого материала выше, чем у продуктов, полученных с использованием 80% H_3PO_4. Снижение концентрации кислоты на разложение сфена способствует образованию более пористых структур, (таблица 8.3) и, следовательно, более высокой сорбционной активностью.

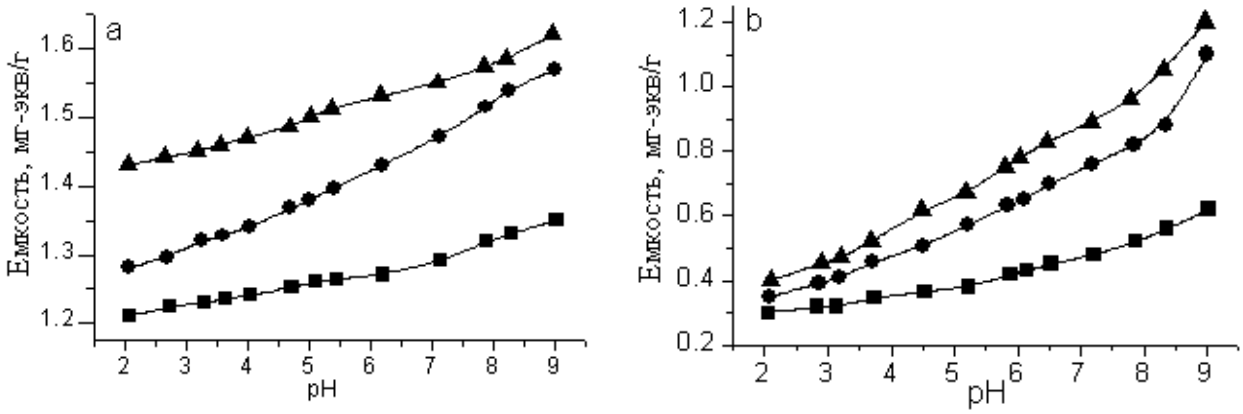


Рисунок 8.17 – Сорбционная способность титанофосфатной композиции, полученной при разложении сфена H_3PO_4 концентрации 40%(●), 60%(▲) и 80%(■) по отношению к катионам Cs^+ (a) и Sr^{2+} (b)

Поглощение катиона стронция в кислой области pH составляет 0.2-0.4 мг-экв/г и достигает своей максимальной емкости (1.2 мг-экв/г) при pH 9 для образца, полученного при разложении сфена 60% H_3PO_4. Низкая сорбционная активность материала по отношению к этому иону может быть связана с геометрическим несоответствием между параметрами обменных центров и размерами обменивающегося иона. Стронций имеет меньший ионный радиус и соответственно большую гидратную оболочку, чем цезий [381], что ведет к определенным стерическим затруднениям при обмене. В целом, зависимость обменной способности материала от условий синтеза для стронция такая же как и для цезия, т.е лучшими сорбционными свойствами обладают композиции, полученные при разложении сфена 60% H_3PO_4 и 40% кислотой. Полученные зависимости хорошо согласуются с данными,

полученными при изучении поверхностных свойств синтезированных композиций (таблица 8.3).

Таблица 8.3 – Поверхностные свойства композиций, полученных при разложении сфена ортофосфорной кислотой

Образец	$S_{уд,}$ $м^2/г$	$V_{пор,} \cdot 10^{-3}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, нм
40% H_3PO_4	17.29 ± 0.03	72.38	16.7
60% H_3PO_4	4.91 ± 0.01	28.21	22.9
80% H_3PO_4	1.67 ± 0.02	7.01	16.8
Исходный сфен	1.82 ± 0.01	5.72	12.5

Наибольший средний диаметр пор имеют образцы, полученные при разложении сфена 60% фосфорной кислотой. Такая композиция почти на 80% состоит из α-TiP, а следовательно имеет высокую концентрацию ионообменных групп, что в сочетании с хорошими поверхностными свойствами позволяет достичь сорбционной активности, сравнимой сорбционной способностью титаносиликатов [382-384].

Следует отметить, что в процессе сорбции фильтраты анализировались на содержание титана(IV) и фосфора(V) в растворе с целью контроля гидролитической стабильности материала в различных средах. Гидролиз материала, сопрождающийся заменой гидрофосфатных групп на гидроксильные группы, отмечен только для продуктов, полученных с использованием 40-50% H_3PO_4. При этом концентрация фосфат-ионов достигает своего максимального значения в области pH 2-3.5 и далее практически не зависит от кислотности среды. Растворение этих материалов, контролируемое выходом титана (IV) в раствор, незначительно (0.01-0.03%) и уменьшается с повышением pH среды. С увеличением времени контакта материала с водной средой скорость гидролиза уменьшается. Средняя скорость гидролиза в области pH 3-6 составляет $4.28 \cdot 10^{-8}$ и $9.76 \cdot 10^{-7}$ мг·г/ч для продуктов, полученных с использованием 50 и 40% H_3PO_4 соответственно.

8.4. Исследования по выделению кальция из фосфорнокислых растворов

В процессе разложения сфена и промывки конечных осадков образуются кислые стоки, содержащие, в зависимости от условий разложения, 100-700 г/л P_2O_5 и 20-60 г/л CaO. В частности, при использовании 70-80% H_3PO_4 кальций концентрируется в жидкой фазе и, достигнув предела насыщения, осаждается в виде $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, который переходит в раствор при последующей промывке осадка водой. Снижение концентрации кислоты ведет к уменьшению количества осаждаемой кальциевой фазы и при использовании 40% H_3PO_4 весь кальций остается в фильтрате. В соответствии с диаграммой растворимости системы $CaO-P_2O_5-H_2O$ [385] при высокой концентрации P_2O_5 (57%) в растворе образуется $Ca(H_2PO_4)_2$, снижение концентрации фосфора в системе способствует образованию $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Были проведены исследования по утилизации фосфорнокислотных растворов с выделением кальцийфосфатного соединения в форме брушита ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) – минерального удобрения (преципитат) с высоким содержанием полезного компонента (фосфора).

С этой целью смесь, содержащую 500-650 г/л по P_2O_5, нейтрализовали известковым молоком (10% по CaO), при расходе последнего из расчёта $CaO:P_2O_5=0.79$. Осаждение протекает по следующей реакции:

$Ca(OH)_2+2H_3PO_4= Ca(H_2PO_4)_2 +2H_2O$,

$Ca(H_2PO_4)_2+Ca(OH)_2=2CaHPO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$

Процесс вели при порционном введении известкового компонента и постоянном перемешивании суспензиии во избежании образования трикальцийфосфата – $Ca_3(PO_4)_2$. Кристаллизация брушита начинается при pH 3-3.2 и заканчивается при pH 6.3. Длительность процесса осаждения - 1.5-2 ч, после чего образующийся осадок отделяли фильтрованием и промывали водой. Рентгенограмма, полученного продукта, свидетельствует о том, что в выбранных нами условиях кальций формируется именно в форме брушита. (рисунок 8.18). При нейтрализации фильтратов известью (CaO), конечный осадок образуется в виде безводного $CaHPO_4$.

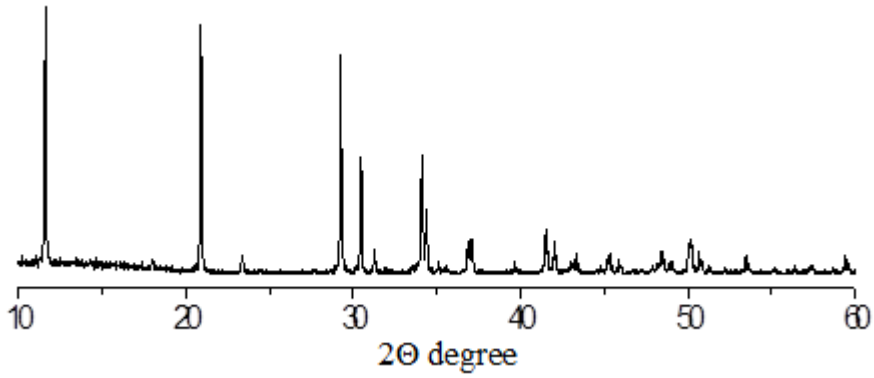


Рисунок 8.18 – РФА спектр преципитата

В результате проведенных исследований были выбраны наиболее благоприятные условия разложения сфенового концентрата ортофосфорной кислотой, а также параметры выделения из фосфорнокислых стоков фосфата кальция в виде преципитата.

Оптимальные параметры процесса разложения: концентрация ортофосфорной кислоты – 60% H_3PO_4, Т:Ж=1:4, время разложения – 8 ч.

Твердый продукт представляет собой титанофосфатную композицию состава TiO_2 – 25.3%, P_2O_5 – 34.27%, SiO_2 – 19.6%, CaO – 2.7% отделяется от фильтрата, промывается при Т:Ж=1:1 и сушится при 60^oC с получением ионообменного материала.

Жидкая фаза, содержащая 550 г/л P_2O_5 нейтрализуется известковым молоком, содержащим 10% CaO до значений pH=6.3 с получением преципитата – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Разработанная технологическая схема (рисунок 8.19) обеспечивает осуществление технологии по малоотходному варианту с полным использованием компонентов сфена в составе конечных продуктов. Из 1 т сфенового концентрата получается 1.4 т титанофосфатной композиции и 2.9 т преципитата.

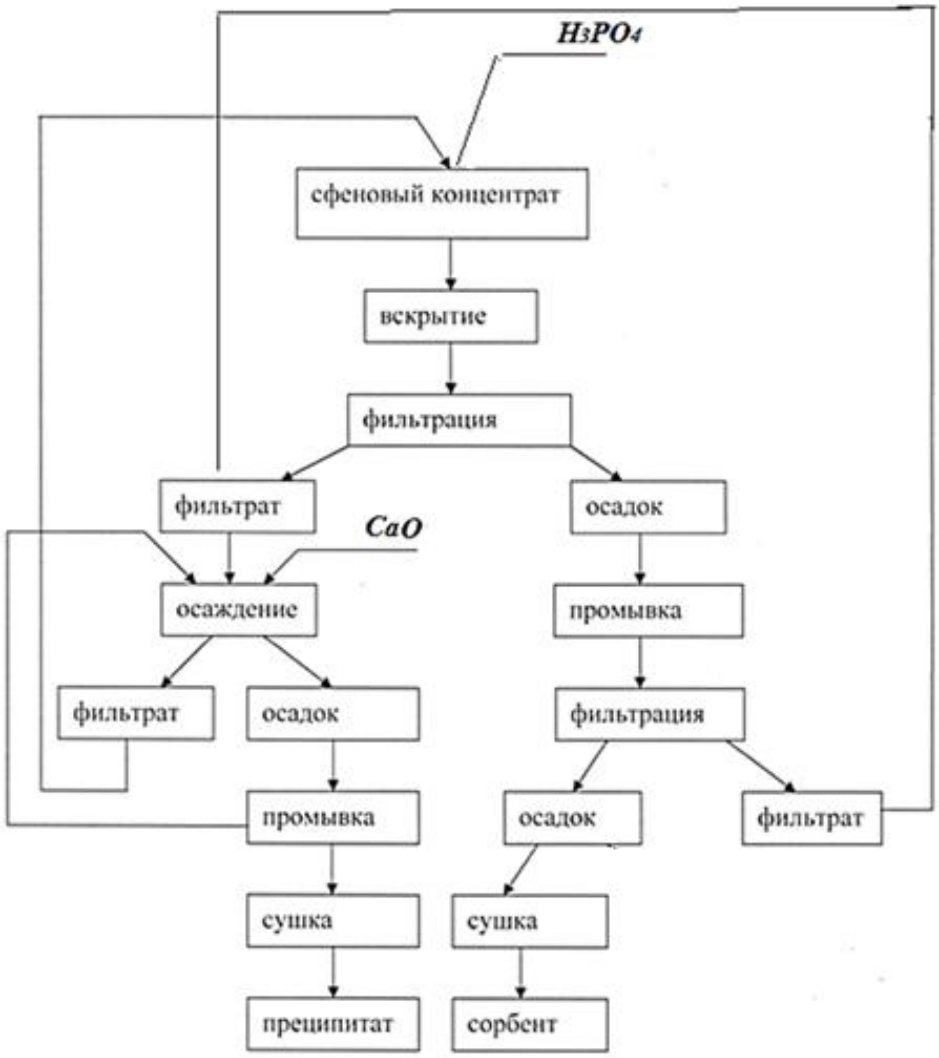


Рисунок 8.19 – Принципиальная технологическая схема фосфорнокислотной переработки сфенового концентрата

По итогам рассмотрения технологических вопросов и результатов физико-химических исследований, приведенных в главе 8 можно сформулировать следующие выводы:

1. Впервые предложен и исследован фосфорнокислотный способ разложения сфенового концентрата. Показано, что увеличение концентрации ортофосфорной кислоты ведет к повышению степени разложения минерала, и при использовании 80% ортофосфорной кислоты, превышает 98%. Механизм разложения сфена фосфорной кислотой заключается в выщелачивании иона кальция в жидкую фазу с нарушением порядка зерна минерала, что ведет к активации Ti-катиона с образованием фосфата титана состава $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. По мере разрушения кристаллической структуры

минерала кремний образует самостоятельную фазу в виде аморфного кремнезема ($SiO_2 \cdot nH_2O$).

2. Выбраны оптимальные параметры процесса разложения: концентрация ортофосфорной кислоты – 60% H_3PO_4, Т:Ж=1:4, режим кипения, продолжительность процесса – 8 ч, позволяющие получать титанофосфатную композицию, обладающую ионообменными свойствами.

3. Доказано, что образование фосфата титана $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ протекает через промежуточную метастабильную фазу состава $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot H_2O$, которая сохраняется в течение 2 часов при разложении сфена 60-40% H_3PO_4.

4. При изучении сорбционной способности материала отмечено, что снижение концентрации кислоты на разложение сфена способствует образованию более пористых структур с высокой поверхностной активностью.

5. Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков фосфата кальция состава $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, который может быть использован в качестве минерального удобрения.

Глава 9. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ НА РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

Проведенные глубокие физико-химические исследования позволили разработать технологическую схему получения композиционного сорбента на основе фосфата титана. На основании лабораторных и опытных испытаний технологии получения сорбента и его применения на различных объектах было принято решение о проведение на ОПУ «Пигмент» АО «Апатит» полного усовершенствованного цикла технологического передела с использованием имеющегося и дополнительного оборудования – гранулятор типа экструдер и стационарные сушильные камеры. Конечной целью испытаний являлось получение опытно-промышленной партии сорбента для проведения его укрупнённых испытаний. На рисунке 9.1 представлен общий вид химической установки ОПУ «Пигмент».



Рисунок 9.1 – Химическое отделение опытно-промышленной установки «Пигмент»

9.1. Подготовка и проведение опытно-промышленных испытаний

На первом этапе проведения опытно-промышленных испытаний предполагалась отработать параметры основных технологических операций. За основу при проведении испытаний была принята технологическая инструкция или временный технологический регламент, включающая *описание условий проведения операций*:

- разложение измельчённого сфенового концентрата разбавленной серной кислоты;

- фильтрование полученной при разложении сернокислотной суспензии с получением раствора сульфата титана(IV);

- синтез кремнийсодержащего титанофосфатного прекурсора из сульфатного раствора;

- фильтрование полученной суспензии;

- промывка отфильтрованного осадка;

- гранулирование осадка;

- сушка гранул.

Характеристика основной и побочной продукции

- композиционный сорбент на основе фосфата титана, содержащий, мас%: TiO_2-32-34, SiO_2-3-4, P_2O_5- 32-35, остальное H_2O

- кальций-силикатный остаток (промытый), содержащий, мас%: TiO_2-4-6, SiO_2-25-30, $CaSO_4$- 30-35, остальное H_2O

Характеристика используемого сырья и материалов

- измельчённый сфеновый концентрат (ТУ 1715-069-00203938-2000), фракция менее 40 мкм;

- серная кислота ГОСТ 2184-77, техническая;

- жидкое стекло (19-22% по SiO_2);

- ортофосфорная кислота ТУ 2142-001-00209450-95, очищенная;

- раствор натриевой щёлочи (каустик) с концентрацией NaOH 10-15г/л;

- вода очищенная (конденсат).

При работе было задействовано следующее оборудование:

- эмалированный бак-реактор ёмкостью 1м^3 с рубашкой для обогрева и термопарой для контроля температуры в зоне реакции;

- эмалированный нутч-фильтр, ёмкостью 200л – 2 шт.

- мерная ёмкость для дозировки концентрированной серной кислоты;

- мерная ёмкость для подготовки фосфорной кислоты нужной концентрации.

- гранулятор пасты

- стационарная сушильная печь – 4 шт.

Моделирование процесса в укрупненном масштабе столкнулось с некоторыми трудностями, что потребовало дополнительного времени и определённых потерь исходного сырья, материалов и конечного продукта. Уже по результатам первого синтеза было обнаружено несколько «узких мест» в технологическом переделе. Так было установлено, что порционная загрузка концентрата в кислоту по сравнению с единовременной загрузкой способствует сокращению продолжительности нагревания суспензии на 1,5-2 ч, за которое достигается приемлемая степень извлечения титана в сульфатный раствор. В лабораторных экспериментах режим загрузки практически не оказывал влияние на временной показатель. Также было установлено, что использование нутч-фильтров для фильтрования суспензии, образующейся при синтезе прекурсора, не обеспечивает должной скорости и степени отмывки твердой фазы от маточного раствора. Длительность контакта кремнийсодержащей титанофосфатной фазы с водой привело к вымыванию кремния и к гидролизу осадка, что отрицательно сказывалось на прочностных характеристиках гранул и на их сорбционных свойствах. Для обеспечения требуемых показателей работа проводилась параллельно на опытной установке и в лабораторных условиях. Таким образом, удалось откорректировать условия промывки опытных образцов прекурсоров. В таблице 9.1 приведены данные по сорбционной способности гранулированного сорбента.

На основании полученных результатов, были внесены поправки по условиям промывки осадка на нутч-фильтре. В частности, промывку водой стали проводить до значений pH=1.1-1.2, а для получения механически прочных гранул осадок перед грануляцией рекомендуется подсушить. Для перевода сорбционного материала в солевую Na-форму необходимо снизить количество щелочных промывок и вести процесс до pH не менее 5.

Таблица 9.1 – Условия синтеза и промывки прекурсора

Номера синтезов на опытной установке	pH исх. прекурсора	pH после промывки	E, Cs^+ мг/г
Синтез 1 TiO_2:H_2SO_4 (г/л) = 69:480; TiO_2:SiO_2 (моль)=l:0.23; TiO_2: P_2O_5 (моль) = 1:1; τ перемешивания 1.5 ч, τ созревания 20 ч.			
Кислая масса с pH=1.1 отмыли до pH=2.98, гранулировали и переводили в Na-форму раствором NaCl+NaOH=l:l , pH=6,3	1.1	6.3	60
Массу промыли до pH=3,8 и перевели в Na-форму, pH=5,9	3.8	5.9	65.4
Массу промыли щелочью до pH 5.68 и гранулировали	5.68	5.68	62.6
Массу промыли щелочью до pH=6.01 и гранулировали	6.01	6.01	70.1
Массу промыли щелочью до pH=4.07 и гранулировали	4.07	4.07	67
Массу промыли щелочью до pH=4.07, гранулировали и гранулы замачивали в растворе NaCl+NaOH=l:l , pH=6,3	4.07	6.3	68.6
Тот же сорбент в гранулах замачивали в растворе NaCl+NaOH=l:l до pH=6,7	4.07	6,7	80.6
Синтез 2 TiO_2:H_2SO_4 (г/л)=55:450; TiO_2:SiO_2 (моль)=l:0.17; TiO_2: P_2O_5 (моль)= 1:1.7; τ перемешивания 4.5ч, τ созревания 20 ч.			
Массу промыли до pH=0.89, гранулировали и гранулы замачивали в H_2O, кислотах H_2S0_4 (10г/л) и HCl (10г/л). Гранулы развалились при кислотной промывке. Поэтому предварительно просушили при T=65°C в течении 20 ч.	0.89	0.89	59.2
Синтез 3 TiO_2:H_2SO_4 (г/л)=93.5:450; TiO_2:SiO_2 (моль)=l:0.25; TiO_2: P_2O_5 (моль)= 1:1; τ перемеш. 4ч, τ созревания 21 ч.			
Массу промыли до pH=1.2, гранулировали и замачивали в растворе NaOH (10 г/л) до pH 5.56	1.2	5.56	138.2

Проведенная работа позволила уточнить расходные коэффициенты и и режимы технологических операций. Наработка опытной партии сорбента

проводилась по оптимизированному варианту технологической схемы (Приложение 15-16).

Описание технологического процесса.

Аппаратурно-технологическая схема получения композиционного фосфата титана представлена на рисунке 9.2.

Разложение концентрата проводится в эмалированном баке-реакторе (поз.1) с рубашкой для обогрева паром, снабженном мешалкой и штуцерами для подачи сырья и материалов. Концентрированная серная кислота из мерника (поз.2) подаётся в реактор, куда предварительно заливается вода. Расход кислоты из расчёта получения кислого раствора с концентрацией 550-600 г/л H_2SO_4. В раствор кислоты при работающей мешалке загружается измельчённый сфеновый концентрат 2/3 от общего количества, соответствующего отношению $T:V_{к\text{-}ты}$ =1:3-3.2, далее включается обогрев. Процесс разложения концентрата идёт при 110-112°С в течение 3-3.5 ч, а затем в горячую суспензию постепенно загружается оставшееся количество сфенового концентрата. Общее время кипения реакционной массы - 10-12 ч. Затем суспензия самопроизвольно охлаждается и подаётся на нутч-фильтры (поз.3). Отделенный осадок промывается на фильтре водой и отправляется на утилизацию с получением наполнителя. Фильтрат и промвода поступают в бак-сборник (поз.4), где смешиваются и с помощью насоса поступают в реактор (поз.6). В баке реакторе замеряется объём жидкой фазы, проводится её анализ - определяется концентрация TiO_2 и H_2SO_4. Далее производится расчёт компонентов необходимых для проведения синтеза титанофосфатного полупродукта (прекурсора). Синтез сорбента проводится следующим образом. Вначале раствор нагревается до 60-65°С, затем в него подаётся раствор жидкого стекла из расчёта мольного отношения $TiO_2:SiO_2$=1:0.25, а через 0.5 ч постепенно в течение 1.5-2 ч через мерник (поз.9) вводится раствор 60%-ной ортофосфорной кислоты. Расход кислоты из расчёта достижения мольного отношения $TiO_2:P_2O_5$=l: l. Затем суспензия выдерживается при перемешивании в течение 2 ч, после чего отключается обогрев и спустя 3 ч останавливается мешалка. Реакционная масса сливается на нутч-фильтры (поз.7,8), на которых оставляется на 18-22 ч для вызревания. Далее включается вакуум-насос и проводится фильтрование суспензии. Для эффективной фильтрации и промывки слой осадка на фильтре не должен

превышать 10-15 см. Отфильтрованный осадок на фильтрах промывается 5%-ной фосфорной кислотой. Расход кислоты из расчёта $Т:V_Ж=1:1$ (отмывка сернокислотного маточного раствора, содержащего нежелательные примеси). Далее осадок промывается очищенной водой до pH примерно 1-1.2. Промывные воды собираются в баке-сборнике кислых растворов (поз.10), где нейтрализуются и в виде суспензии насосом направляются (поз.11) на операцию утилизации кальций-силикатного остатка. Отмытый титанофосфатный осадок с фильтров выгружается на поддоны и направляется с помощью шнекового дозатора в экструдер на сушку (поз.13) на грануляцию (размер отверстий 2-3 мм). Полученную гранулированную массу (длина гранул до 10 мм) сушат на противнях в сушильных печах (поз.12), при температуре 65-70^oC в течение 8-10 ч. Гранулы помещаются в ёмкость (поз.14) и промываются в них очищенной водой при осторожном перемешивании мешалкой (поз.15) до pH промводы 2.5-2.7, а затем натриевой щелочью (10-15г/л NaOH) - Т:Ж=1:10 до контрольного значения pH не менее 5. Вместо раствора NaOH может использоваться раствор соды (Na_2CO_3). Щелочной раствор смывается с гранул водой. Гранулы модифицированного сорбента сушатся при 65-70°С. Высушенный продукт является конечным – сорбент ионообменного типа в солевой форме. По требованию потребителя сорбент может быть пропущен через сито, на котором отделяется мелкая фракция продукта.

В общей сложности было наработано 650 кг композиционного сорбента на основе фосфата титана (запланировано по заказу предприятия-потребителя, на котором предполагалось провести испытания полученного сорбента). При этом переработано 2,5 т сфенового концентрата, полученного из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд.

Примерный расход сырья и материалов на одну операцию (без учета технологических и механических потерь):

- измельчённый сфеновый концентрат - 200 кг
- серная кислота, 92,5% H_2SO_4 - 300 л
- ортофосфорная кислота 86% H_3PO_4 - 70 кг
- натриевое жидкое стекло, SiO_2- 20% - 45 кг
- натриевая щелочь NaOH - 15 кг
- вода очищенная (конденсат) - 2.0 $м^3$

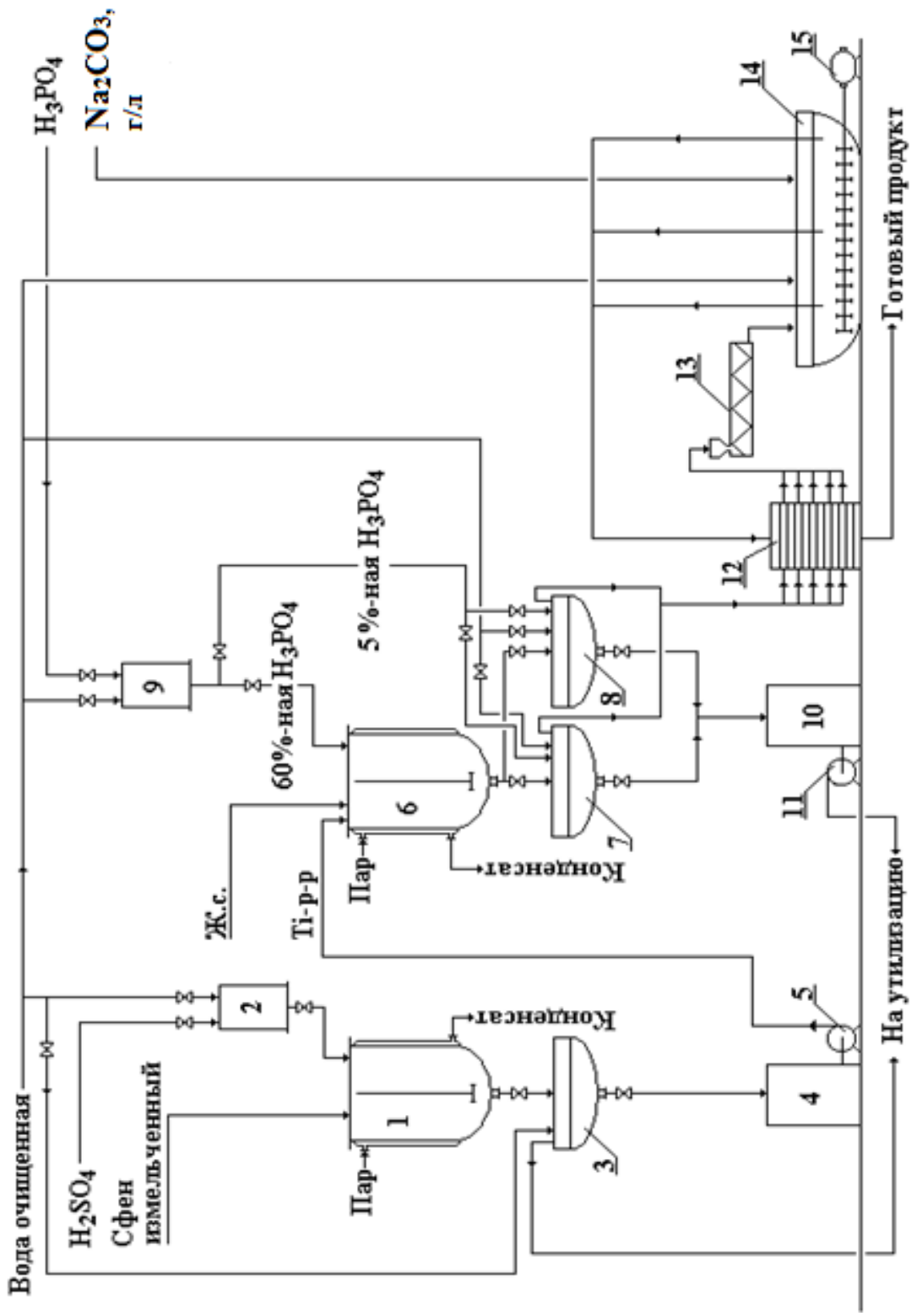


Рисунок 9.2 – Аппаратурно-технологическая схема для проведения опытно-промышленных испытаний получения композиционного фосфата титана

Ниже приведено изображение гранулированного композиционного сорбента (рисунок 9.3).



Рисунок 9.3 – Гранулированный композиционный сорбент на основе фосфата титана

Аналитический контроль основных операций.

При проведении испытаний контролировались параметры операций

Разложения сфенового концентрата:

- определение состава сфенового концентрата и его дисперсности;
- определение концентрации H_2SO_4 в растворе перед загрузкой концентрата;
- определение концентрации H_2SO_4 и TiO_2 в жидкой фазе суспензии по окончании нагревания и перед фильтрованием;
- объёмные и весовые данные по исходному сырью и твёрдым и жидким продуктам, полученным при осуществлении операции.

Операция синтеза сорбента:

- определение концентрации H_2SO_4 и TiO_2 в титановом растворе;
- определение концентрации H_2SO_4 и TiO_2 в реакционной массе перед введением ортофосфорной кислоты;
- определение концентрации H_2SO_4 , TiO_2 , AI_2O_3, SiO_2, P_2O_5 в жидкой фазе суспензии после синтеза сорбента;
- определение pH промводы.

Определение сорбционных свойств полученного продукта в соответствии с приведенным ниже сертификатом качества.

Сертификат качества на опытную партию сорбента

В сертификат качества на опытную партию композиционного сорбента включены следующие характеристики (таблица 9.2).

Таблица 9.2 – Основные характеристики композиционного сорбента на основе фосфата титана

№ п/п	Показатели	Норма
1	Внешний вид	Гранулы светло-серого цвета
2	Гранулометрический состав, мм	0.5-3.0
3	Насыпная плотность, г/см^3	0.7-0.9
4	Величина pH фильтрата TiPSi в Na-форме	5.0 -6.5
5	Полная обменная ёмкость по иону Na, мг-экв/г не менее	2.5

Примечание: перед использованием сорбент должен быть активирован путём выдержки его в воде или 1N растворе NaCl в течение 24ч.

9.2. Основные данные для технологического регламента

9.2.1. Материальный баланс

Материальный баланс получения ТФС-сорбента представлен в сводных таблицах 9.3-9.14 (расчет материального баланса см. Приложение 17).

Таблица 9.3 – Материальный баланс стадии сернокислотного разложения сфенового концентрата

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Сфеновый концентрат	1000.00	1	Пульпа разложения сфенового концентрата	4560.26
2	Серная кислота (92,5%)	1609.61	2	Потери воды (конденсат)	350.00
3	Промвода со стадии промывки Ca-Si-остатка	421.62			
	Свежая вода	1879.04			
Итого:		4910.27	Итого:		4910.26

Таблица 9.4 – Материальный баланс стадии фильтрации и промывки промывки Ca-Si-остатка

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Пульпа разложения сфенового концентрата	4560.26	1	Ca-Si-остаток (вл.)	1686.47
2	Свежая вода	421.62	2	Титансодержащий раствор (фильтрат)	2873.79
			3	Промвода	421.62
Итого:		4981.88	Итого:		4981.88

Таблица 9.5 – Материальный баланс стадии синтеза ТФС-сорбента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Титансодержащий раствор	2873.79	1	Пульпа ТФС-сорбента	4432.04
2	ортофосфорная кислота (84%)	613.06	2	Потери воды (конденсат)	250.00
3	«Жидкое стекло»	149.96			
4	Фильтрат со стадии фильтрации ТФС-сорбента	800.00			
5	Свежая вода	245.23			
Итого:		4682.04	Итого:		4682.04

Таблица 9.6– Материальный баланс стадии фильтрации и промывки ТФС-сорбента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Пульпа ТФС-сорбента	4432.04	1	ТФС-сорбент (вл.)	1661.97
2	Фосфорная кислота (5%)	2094.08	2	Фильтрат	2105.28
3	Свежая вода	6755.08	3	Промвода	9513.95
Итого:		13281.20		Итого:	13281.20

Таблица 9.7 – Материальный баланс стадии модификации ТФС-сорбента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	ТФС-сорбент (вл.)	1661.97	1	Пульпа модифицированного ТФС-сорбента	3123.73
2	Na_2CO_3	138.49	2	CO_2	57.49
3	Фильтрат со стадии фильтрации модифицированного ТФС-сорбента	1380.76			
Итого:		3181.22	Итого:		3181.22

Таблица 9.8 – Материальный баланс стадии фильтрации и сушки ТФС-сорбента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Пульпа модифицированного ТФС-сорбента	3123.73	1	ТФС-сорбент (сух.)	625.80
			2	Фильтрат	1655.44
			3	Конденсат	841.12
Итого:		3123.73	Итого:		3122.36

Таблица 9.9 – Материальный баланс стадии утилизации Ca-Si-остатка

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Ca-Si-остаток	1686.47	1	Пульпа Ca-Si-остатка	13187.67
2	Фильтрат фильтрации ТФС-сорбента	1305.28			
3	Промвода промывки ТФС-сорбента	9513.95			
	CaO	681.96			
Итого:		13187.66	Итого:		13187.67

Таблица 9.10 – Материальный баланс стадии фильтрации и сушки Ca-Si-остатка

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1	Пульпа Ca-Si-остатка	13187.67	1	Ca-Si-остаток (сух.)	3438.68
			2	Фильтрат	8795.25
			3	Конденсат	953.74
Итого:		13187.67	Итого:		13187.67

Таблица 9.11 – Сырье и материалы – I вариант

Наименование	Кол-во, кг/т к-та	Кол-во, кг/т сорб.
Сфеновый концентрат -	-	1 597.94
Серная кислота (92,5%)	1 609.61	2 572.06
ортоосфорная кислота (84%)	737.71	1 178.82
"Жидкое стекло" (SiO_2 - 29%)	149.96	239.62
Na_2CO_3	138.49	221.30
Вода	11 270.40	18 009.45
CaO	681.96	1 089.73

Таблица 9.12 – Продукты – I вариант

Наименование	Кол-во, кг/т к-та	Кол-во, кг/т сорб.
ТФС-сорбент	625.80	-
Ca-Si-остаток	3 438.68	5494.81
Фильтрат стадии модификации на сброс	274.68	438.93
Фильтрат стадии утилизации Ca-Si-остатка	8 795.25	14 054.31
Конденсаты стадий разложения, синтеза и сушки	2 394.86	3826.853

Таблица 9.13 – Сырье и материалы – II вариант (с учетом возврата в процесс фильтрата стадии утилизации Ca-Si-остатка и конденсатов стадий разложения, синтеза и сушки)

Наименование	Кол-во, кг/т к-та	Кол-во, кг/т сорб.
Сфеновый концентрат	-	1 597.94
Серная кислота (92,5%)	1 609.61	2 572.06
ортофосфорная кислота (84%)	737.71	1 178.82
"Жидкое стекло" (SiO_2 - 29%)	149.96	239.62
Na_2CO_3	138.49	221.30
Вода	80.29	128.29
CaO	681.96	1 089.73

Таблица 9.14 – Продукты – II вариант (с учетом возврата в процесс фильтрата стадии утилизации Ca-Si-остатка и конденсатов стадий разложения, синтеза и сушки)

Наименование	Кол-во, кг/т к-та	Кол-во, кг/т сорб.
ТФС-сорбент	625.80	-
Ca-Si-остаток	3 438.68	5494.81
Фильтрат стадии модификации на сброс	274.68	438.93

9.2.2. Технологическая схема получения композиционного сорбента

Технологическая схема получения композиционного сорбента на основе фосфата титана с указанием расходных коэффициентов по сырью, материалам и по выходу промежуточных и конечных продуктов приведена на рисунке 9.4.

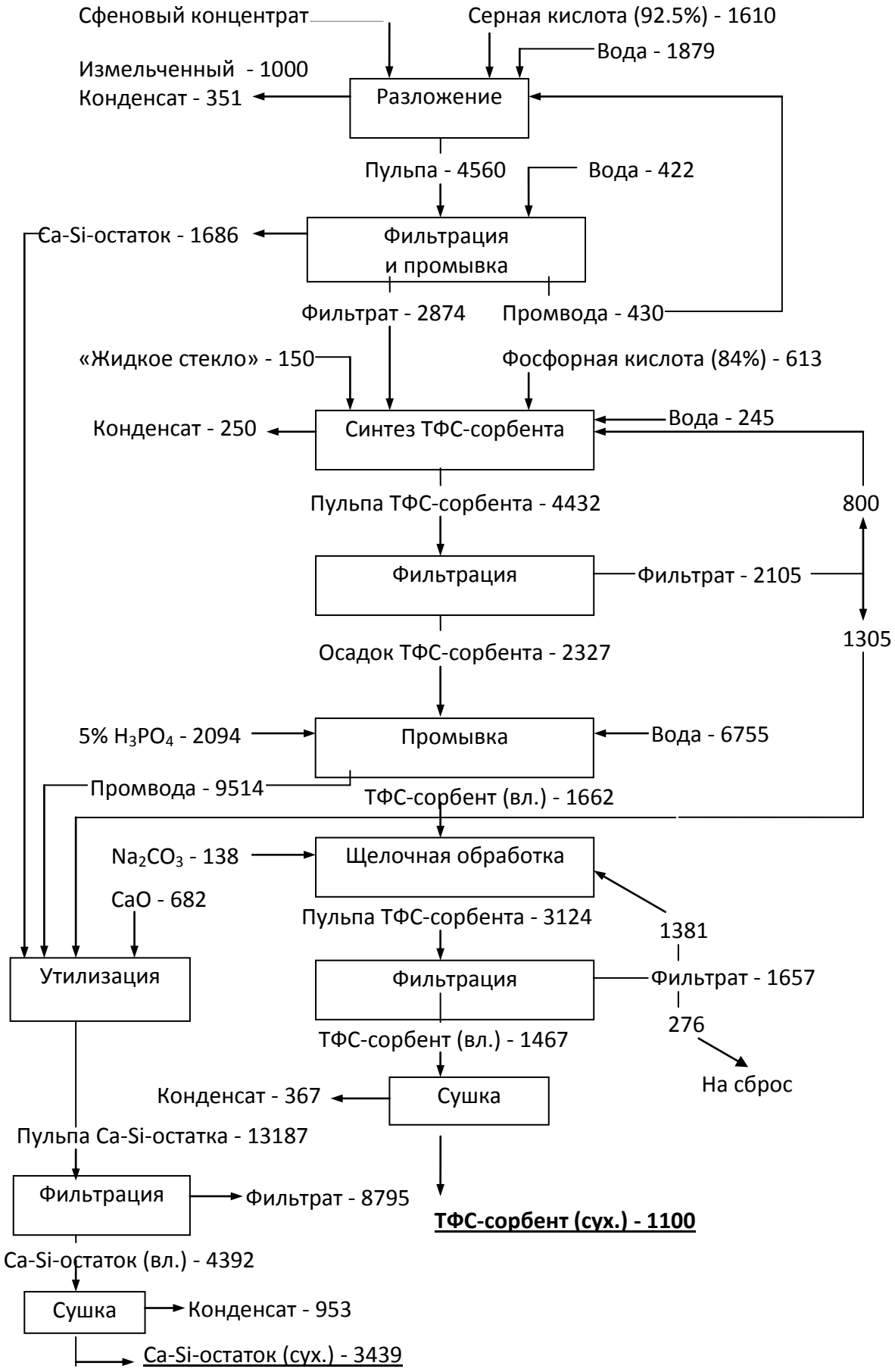


Рисунок 9.4 – Принципиальная технологическая схема получения ТФС-сорбента с материальными потоками (кг)

9.3. Данные для ориентировочного расчета экономической эффективности производства ТФС-сорбента

В связи с малой тоннажностью производства (10 т в год по данным маркетинговых исследований современной потребности в сорбенте) целесообразной следует считать его организацию в рамках технологической установки по переработке сфенового концентрата с получением титановой соли – дубителя. Техническая документация для проектирования такой установки передана в фирму ГорноХимический Инженеринг (г. С-Пб). Мощность установки – 3000 т в год по сфеновому концентрату.

Сравнительно небольшое производство сорбента может быть организовано с использованием основного сырья, оборудования и рабочего персонала установки. Расход дополнительных материалов (жидкое стекло, ортофосфорная кислота), а также энергетические затраты на реализацию технологии сорбента будет не выше, чем затраты на основной технологический передел.

На получение 10 т сорбента требуется 10 т сфенового концентрата. Из этого же количества сфена получается 10 т СТА (таблица 9.15). Расчет годового объема реализованной продукции с учетом частичного использования сфена для получения сорбента приведен в таблице 9.16.

Таблица 9.15 – Сравнительная оценка стоимости титанового дубителя и сорбента

Расход к-та, т	Основной продукт, т	Стоимость, за 1 т	Общая стоимость
15	СТА – 10 т	35 тыс. руб	0,35 млн. руб
15	ТФС – 10 т	1000тыс. руб	10 млн. руб

Таблица 9.16 – Расчет годового объема реализации готовой продукции из регламента

Наименование продукта	Количество, т/год	Цена, тыс. руб./т	Стоимость, тыс.руб.
Дубитель	3220.7	35	112724.5
Сорбент	10	1000	10000
Ca-Si наполнитель	5196.9	3,8	19748.2

Квасцы	15923.1	8	127384.8
ИТОГО без сорбента			2598857.5
с учетом сорбента			*269857.5*

Валовая прибыль: + 4581.9 – 150244.9 = 124019.5 тыс.руб.

Годовая (налогооблагаемая) прибыль:

269985.5 – 150244.9 = 119612.6 тыс.руб.

Налог на прибыль (20%): = 23922.5 тыс.руб.

Чистая прибыль: 119612.6 – 23922.5 = 95690.0 тыс.руб.

Рентабельность реализованной продукции:

95690.0/269682.5 · 100% = 35.48%, что на 1.64% больше, чем без сорбента.

9.4. Опытно-промышленные испытания опытной партии сорбента

Наработанная партия сорбента прошла испытания на объектах очистки жидких радиоактивных отходов ФГУП «Атомфлот».

Оборудование переработки пункта хранения ЖРО предназначено для очистки вод от растворенных радионуклидов (РН) методом двухстадийной сорбции на неорганических сорбентах. Принципиальная технологическая схема, применяемая для дезактивации ЖРО на предприятии приведена на рисунке 9.5. Из емкости-приемника ЖРО поступают в промежуточную емкость, где после добавления реагентов протекают процессы коагуляции взвесей и коллоидных частиц. В случае высокосолевых ЖРО проводится дополнительная реагентная обработка для умягчения воды. ЖРО после предочистки подаются на колонны с неорганическим сорбентом с расходом около 0.5 $м^3$/час. Для переработки низкоактивных ЖРО нашли применение сорбенты марки НЖС и ЦМП, выпускаемые опытными партиями на НПО «ИТЭМ», г. Москва. Это ферроцианидные продукты на носителях - силикагель и цеолиты. НЖС селективен к радионуклидам цезия, а ЦМП к радионуклидам стронция.

На первой стадии сорбционной очистки происходит снижение концентрации Cs-137, коэффициент очистки за одну ступень составляет более 100. Затем раствор подается на вторую колонну с ЦМП для удаления Sr-90, коэффициент очистки 50-100. В зависимости от выработанного

ресурса и состава вод количество колонн может варьироваться. Сорбция осуществляется в циклическом режиме, после выхода на режим производится переключение на II стадию очистки, где производится доочистка вод до нормативного содержания радионуклидов, накопление очищенных вод в контрольном баке и их слив. При неудовлетворительном качестве очистки по результатам анализа проб на протоке производится подключение дополнительной колонны с сорбентом или замена одной из загрузок.

Дезактивация ЖРО с использованием композиционного сорбента на основе фосфата титана проводилась по типовой методике, принятой на предприятии «Атомфлот» (Приложение 18). Отличительной особенностью использования данного сорбента являлось то, что после стадии водоподготовки сорбция ЖРО осуществлялась в одностадийном режиме. Дезактивацию прошли 2 партии воды, общим количеством 174 м^3. Исходный состав воды приведен ниже.

Таблица 9.17 – Исходный состав ЖРО

Показатель	Партия №1 (86 м^3)	Партия №2 (88 м^3)
pH	4.9	6.7
Солесодержание, г/л	1.8	1.6
^{60}Co, Бк/л	$6.3\cdot10^3$	$4.0\cdot10^2$
^{137}Cs, Бк/л	$6.7\cdot10^4$	$9.6\cdot10^3$
^{90}Sr, Ku/л	$1.9\cdot10^5$	$2.0\cdot10^4$

Загрузка колонны гранулами сорбента составляла 400 л. Процесс вели в режиме нисходящего потока, скорость пропускания составляла 0.3-0.4 м^3/ч. Анализ воды после дезактивации приведен в таблице 9.18.

Таблица 9.18 – Анализ воды после очистки ЖРО

показатель	Партия №1	Партия №2
Co^{60}, Ku/л	13.6	не обнаружен
Cs^{137}, Ku/л	14.8	8.1
Sr^{90}, Ku/л	18.5	3.7

Согласно санитарным правилам обращения с РАО 2002 (СПОРО-2002) очищенная вода не превышает допустимые нормы на сброс воды.

Суммарная активность на сорбенте после очистки 174 $м^3$ ЖРО составляет $3.4 \cdot 10^8$ Бк, удельная активность – $8.5 \cdot 10^5$ Бк/л. Полученные данные по активности сорбционного материала свидетельствуют о возможности его дальнейшей работы в режиме дезактивации ЖРО.

Режимность предприятия не позволяет дать более полную информацию о проведенных испытаниях. Следует отметить, что испытания показали высокую эффективность работы кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента, что позволяет говорить о перспективности его использования для очистки от радионуклидов Cs^{137} и Sr^{90} в одностадийном режиме в системе переработки ЖРО ФГУП «Атомфлот».

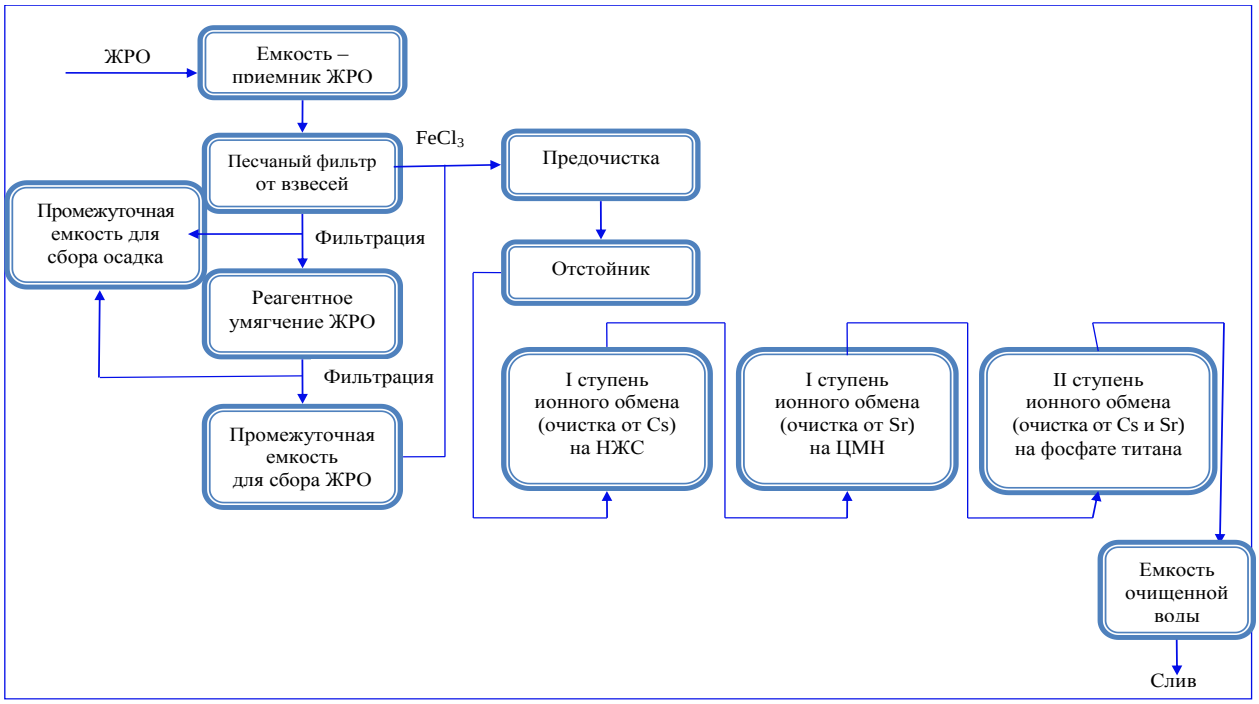


Рисунок 9.5 – Принципиальная технологическая схема переработки ЖРО на ФГУП «Атомфлот»

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: Изд-во 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: ООО Изд-во 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 // Журнал прикладной 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 // Химическая технология. – 2002. - №6. - С. 24-29.
3. Герасимова Л.Г. Получение титано-силикатной пигментной композиции оболочкового строения / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова**, Р.Ф. Охрименко, А.Т. Беляевский // Химическая технология. – 2002. - № 11.- С.26-29.
4. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из техногенных отходов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Строительные 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** // Журнал прикладной 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 // Химическая технология. - 2004. - №2. - С.13-17.
8. **Маслова М.В.** Утилизация минеральных отходов горно-обогатительного комплекса / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Горно-информационный бюллетень. - 2004.- №.6.- С.253-255.
9. Герасимова Л.Г. Декоративные наполнители для строительных материалов / Л.Г. Герасимова, **М.В. Маслова** // Строительные 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 // Цветные 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 апатито-нефелиновых 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 // Химическая технология. – 2005. - №1. - С. 37-40.
14. Герасимова Л.Г., Лазарева И.В., Маслова М.В. 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 // Журнал прикладной 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 // Журнал прикладной 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 TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_2O при получении титано-силикатного пигмента / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, **М.В. Маслова** // Химическая 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 // Журнал прикладной 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 // ЖПХ. – 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 chemistry. - 2008. -V.47, N.23. - P.11351-11360.
22. **Маслова М.В.** Изучение химической устойчивости ионита на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Химическая 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 // Химическая технология. - 2008. - №6. - С.241-246.
24. **Маслова МВ.** Изучение сорбции Cs^+ и Sr^{2+} ионитом на основе фосфата титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина // Журнал прикладной 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 chemistry. - 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 // Химическая 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 // Журнал прикладной 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 // Цветные 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 // Химическая 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 // Журнал прикладной 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.** G. 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 // Journal of 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** // Журнал неорганической 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.** // Journal of international scientific publications: Materials, Methods, Technologies. – 2013. – V. 7, P.1. - С. 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 // Химическая 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 КНЦ РАН. – 2014. - №2. - С.91-100.
44. **Маслова М.В.** К вопросу получения сорбента на основе гидратированного гидроксооксотитана титана / 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 гидроксооксотитана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, А.И. Князева // Журнал неорганической 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 // Химическая 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 wasteenrichment waste / M.V. Maslova, L.G. Gerasimova, A.I. Nikolaev // Modern Applied Science.- 2015.- V.9.- P.81-92.

Патенты

1. Патент РФ 2096331. МКП C01 G23/00 C09C1/36. Способ переработки сфенового концентрата/ **М.В.Маслова**, Л.Г.Герасимова, Н.Я.Васильева, Т.Т.Рыбакова Л.А.Сафонова. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 96113664/25; заявл. 26.06.1996; опубл.20.11.1997, БИ №32.
2. Патент РФ 2179528. МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата/ **М.В.Маслова,** Л.Г.Герасимова, Р.Ф.Охрименко, В.А.Матвеев, Д.В.Майоров, Н.М.Жданова. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2000117888/12; заявл.05.07.2000; опубл.20.02.2002, БИ №5.
3. Патент РФ 2207980. МКП C01 G 23/00 Способ переработки титансодержащего концентрата/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова,** В.А.Матвеев, Р.Ф.Охрименко, И.В.Лазарева. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2001133656/12; заявл. 10.12.2001; опубл.10.07.2003, БИ №19.
4. Патент РФ 2228907. МКП C01 G 23/00 Способ переработки сфенового концентрата/ **М.В.Маслова**, Л.Г.Герасимова, Р.Ф.Охрименко, В.А.Матвеев. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2002122480/15; заявл.29.10.2003; опубл.20.05.2004, БИ №14.
5. Патент РФ 2235685. МКП C01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова**, В.А.Матвеев. Институт

химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2003114799/12; заявл. 19.05.2003; опубл.10.09.2004, БИ №25.

6. Патент РФ 2323881. МКП С01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова**, А.И.Николаев, Р.Ф.Охрименко. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2006123304/15; заявл. 29.06.2006; опубл.10.05.2008. БИ №13.
7. Патент РФ 2367605. МПК С 01 G 23/00, С 22 В 3/08. Способ переработки титансодержащего концентрата/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова**, В.Т.Калинников, А.И.Алексеев. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН.- 2008112356/15; заявл. 31.03.2008; опубл.20.09.2009, БИ №26.
8. Патент РФ 2394768. МПК С 01 G 23/00, С 09 С 1/00, С 22 В 3/08. Способ переработки сфенового концентрата/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова,** А.И.Николаев. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН-2009100535/15; заявл. 11.01.2009, опубл.20.07.2010, БИ №20.
9. Патент РФ 2415812. МПК С 01 G 23/047 (2006.01). Способ получения диоксида титана/ Л.Г.Герасимова, А.И.Николаев, **М.В.Маслова.** Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН-2009141149/15; заявл. 06.11.2009; опубл.10.04.2011, БИ №10.
10. Патент РФ 2445270. МПК С 01 G 23/00, С 09 С 1/36 (2006.01). Способ получения титансодержащего продукта/ Л.Г.Герасимова, **М.В.Маслова**, Н.В.Мотина, Е.С.Щукина. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН-2010144575/05, заявл. 29.10.2010, опубл.20.03.2012, БИ №8.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основе единого подхода к изучению закономерностей образования твердых фаз из сернокислых 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 сернокислотных 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 TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O 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 ($SiO_2 \cdot nH_2O$), 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 TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O 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 pK которых равны, соответственно, 2.79; 5.13; 11.2. 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 максимальной обменной емкости исследованные ионы располагаются в следующий ряд селективности: $Mg^{2+}<Ca^{2+}<Mn^{2+}<Zn^{2+}<Co^{2+}<Ni^{2+}<Cu^{2+}$. 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 (ГДТ) из растворов титановых солей - сульфата оксотитана $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ) и аммоний сульфата оксотитана $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (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 2 типа функциональных групп, со значениями pK_1=4.2-6.0 и 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: $Sr^{2+}>Pb^{2+}>Cs^{+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Sn^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$. 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 разложение 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

$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. По мере разрушения кристаллической структуры минерала кремний образует самостоятельную фазу в виде аморфного кремнезема ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Доказано, что образование фосфата титана $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ протекает через промежуточную метастабильную фазу состава $Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot H_2O$, которая сохраняется в течение 2 часов при разложении сфена 40-60% 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 40-50% сорбционная емкость конечного продукта составляет 1.5-1.6 мг-экв/г по Cs^+. Показана возможность выделения из фосфорнокислотных стоков фосфата кальция состава $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (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 показывают 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Горбунов Г.И. Минеральные месторождения Кольского полуострова. / Г.И. Горбунов, И.В. Бельков, С.И. Макиевский. – Л.: Наука, 1981. – 272с.
2. Сфеновый концентрат – перспективное титансодержащее сырье для получения пигментов и сварочных материалов / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева //Обогащение руд. – 2005. – №4. – С.34-37.
3. Титан и его соединения: ресурсы, технологии, рынки, перспективы / А.И. Николаев, Ф.Д. Ларичкин, Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова и др. - Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2011. – 152 с.
4. Усачев П.А. Эколого-технологические проблемы комплексной переработки минерального сырья / П.А. Усачев. – М.: Наука, 1992. – 192с.
5. Технология комплексного обогащения хвостов нефелиновой флотации / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев //Обогащение руд. – 2004. – №2. – С.15-17.
6. Брыляков Ю.Е. Прошлое, настоящее и основные направления развития технологии обогащения апатито-нефелиновых руд Хибин // Ю.Е. Брыляков, А.Ш. Гершенкоп, В.Н. Лыгач //Горный журнал. – 2009. – №9. – С.32-36.
7. Брыляков Ю.Е Перспективные направления в технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд / Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова //Горный журнал.– 2009. – №9. – С.62-66.
8. 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, В.12. – С.1953-1959.
9. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. - М.: Химия, 1977. – 367с.
10. Бобков С.П. Современные подходы к исследованию процесса механической активации //Межвузовский сборник трудов «Процессы в дисперсных средах». - Иваново, 1997. – С.28-37.
11. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд. - Новосибирск: Наука, 1986. – С.305.

12. Heinicke G. Tribochemistry. - Munchen, Wien: CarlHanser, 1984. – P. 495.
13. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. - Новосибирск: Наука, 1983. – 65 с.
14. Фролов Ф.Г. Курс коллоидной химии. - М.: Высшая школа. 1982.–400 с.
15. Калинкин А.М. Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титан и кальций содержащих минералов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т.80, №10. – С.1585-1591.
16. Avvakumov E.G. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite / E.G. Avvakumov, A.M Kalinkin, E.V. Kalinkina //Сборник докл. III International Conference <Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies> (<FBMT 2009>). - Новосибирск, 2009. – 228с.
17. Патент РФ 2197430. Способ переработки отходов апатито-нефелиновой флотации / Федоров С.Г., Брыляков Ю.Е., Алексеев А.И. Опубл.2003, Бюл. №3.
18. Маслова М.В. Утилизация минеральных отходов горно-обогатительного комплекса / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Горно-информационный бюллетень. - 2004. – Вып.6. – С.253-255.
19. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. - М: Изд. МГУ, 1967.–188с.
20. Горощенко Я.Г. Укрупненные опыты по сплавлению сфенового концентрата с сульфатом аммония и серной кислотой / Я.Г. Горощенко, Д.Л. Мотов, Г.В. Трофимов //Сб. трудов по химии и химической технологии минерального сырья Кольского полуострова. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – В.1. – С.79-100.
21. Горощенко Я.Г. Изучение скорости сернокислотного вскрытия лопаритового, перовскитового и сфенового концентратов / Я.Г. Горощенко, Д.Л. Мотов, Г.В. Трофимов //Цв. металлы.- 1960. – №12. – С.27-35.
22. Горощенко Я.Г. Испытание непрерывного способа сернокислотного разложения титано-ниобиевых концентратов/ Я.Г. Горощенко, Д.Л. Мотов, Г.В. Трофимов //Изв. Карельского и Кольского Фил. АН СССР. - 1959. – №4. – С.135-141.

23. Мотов Д.Л. Использование сфена для получения титановых пигментов // Вопросы геологии, минералогии и петрографии Хибинских тундр. - М-Л, 1961. - С.109-113.
24. Горячев А.А. Сернокислотная переработка кальций-содержащего титанового сырья через двойной сульфат титана-кальция / А.А. Горячев, Н.С. Двегубский // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1990. - №4 - С.31-34.
25. Горощенко Я.Г. Исследование разложения сфенового концентрата серной кислотой с целью получения растворов сульфата титана с низким кислотным фактором /Я.Г., Горощенко, Н.М. Кондратович //Титан и его сплавы. Металлургия и химия титана. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - В.9. - С.149-157.
26. Мотов Д.Л. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты / Мотов Д.Л., Максимова Г.К. - Л: Наука, 1983. – 88с.
27. Получение пигментного диоксида титана рутильной модификации при сернокислотной переработке сфенового концентрата / Д.Л. Мотов, Г.К. Максимова, Л.Г. Герасимова, А.Г. Артеменков, Л.А. Сафонова // Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья. – Апатиты,1988. - С.14-17.
28. А.с. №592756 СССР, МКИ С01G 23/00//С22В. Способ разложения сфеновых концентратов /Мотов Д.Л., Максимова Г.К., Илюшкина Л.А. БИ№8, 1978.
29. А.с.№1331827 СССР. Способ переработки сфенового концентрата. Мотов Д.Л., Герасимова Л.Г., Артеменков А.Г. БИ №31, 1987.
30. А.с.1611909 СССР. Способ переработки сфенового концентрата. Мотов Д.Л., Артеменков Л.Г., Герасимова Л.Г. БИ№45, 1990.
31. Изучение условий сульфатизации сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, Д.Л. Мотов, Л.А. Сафонова, А.Г. Артеменков, Б.М. Фрейдин // Химико-технологические исследования сырья Кольского полуострова. - Л: Наука, 1981. - С.3-6.
32. 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.

33. Патент №2096331 RUMКИ C01 G23/00 C09C1/36. Способ переработки сфенового концентрата. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я., Рыбакова Т.Т., Сафонова Л.А. БИ №19, 1998.
34. Горощенко Я.Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титаниобатов сернокислотным методом / Я.Г. Горощенко. - М-Л: Изд. АН СССР, 1960. - 183с.
35. 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.
36. Патент РФ 2179528, C09C 1/36. Способ переработки сфенового концентрата. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф. БИ №5, 2000.
37. Козачек Н.Н. Метод определения реакционно-активных форм титана и его применение для изучения процесса гидролиза сульфата титана / Н.Н. Козачек, Л.А. Парахневич, А.И. Ельцова //Лакокрасочные материалы и их применение. – 1972. - №4. - С.54-56.
38. Зайцев О.С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. – М.: Изд. МГУ, 1973. – 115с.
39. Гуревич Б.И. вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1996. – 176 с.
40. Пат. 2323881 РФ, МПК C 01 G 23/00, C 22 B 3/08. Способ переработки сфенового концентрата. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И., Охрименко Р.Ф. БИ № 13, 2008.
41. Пат. 2394768 РФ, МПК C 01 G 23/00, C 09 C 1/00, C 22 B 3/08. Способ переработки сфенового концентрата. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И.БИ № 20, 2010.
42. Патент РФ 2228907 C01G23/00. Способ переработки сфенового концентрата. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Матвеев В.А. БИ № 14, 2004.
43. Патент РФ 2179528 C01G23/00. Способ переработки сфенового концентрата. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Жданова Н.М. БИ № 5, 2002.
44. Патент РФ 2117019 Способ получения железоокисного пигмента.БИ №22, 1998.

45. Патент 2177016 РФ МКП7С09 С1/36. Федоров С.Г., Брыляков Ю.Е., Герасимова Л.Г. Способ получения атмосферостойкого пигмента из сфенового концентрата. БИ№35, 2001.
46. 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
47. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из техногенных отходов / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова //Строительные материалы. - 2002. - №4. - С.32-34.
48. Герасимова Л.Г. Декоративные наполнители для строительных материалов / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова //Строительные материалы. – 2004. - №1. - С.27-29.
49. 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.
50. Титановое и титано-редкометальное сырьё Кольского полуострова для получения сварочных электродов / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б Петров. и др. // Сварочное производство. - 2004. - №9. - С.45-50.
51. Калинников В.Т. Перспективы развития химических производств на базе сырья Кольского полуострова (Эстафетные технологии для переработки комплексного минерального сырья) / В.Т. Калинников, А.И. Николаев // Цв. металлы.- 2011.- №11. - С.
52. Характеристика сырьевой базы Мурманской области, компонентов электродных покрытий и флюсов для сварки / А.И. Николаев, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын и др. //Сварочное производство. - 2008. - №5. - С.32-36.
53. Патент РФ 2174561, МПК7 С22 В3/08 34/12. Петров В.Б., Быченя Ю.Г., Плешаков Ю.В. Способ переработки природного и техногенного кремний-кальций содержащего концентрата с примесью фосфора. БИ №28, 2001.
54. Малышевский В.А., Брусницын Ю.Д., Абрамушкин А.Н. Минеральный сплав для покрытий сварочных электродов и керамических флюсов. Патент РФ 2249498 МПК7 В23 К35/36. БИ №10, 2005.

55. Альтернативный метод дубления кож для верха обуви / Н.В. Кленовская, В.Г. Богомолов, Л.Г. Герасимова и др. // Кожевенно-обувная промышленность. - 2013. - № 2. - С.28-31.
56. Маслова М.В. Изучение кристаллизации в системе $TiO_2(Al_2O_3)$-H_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O при получении титаноалюминиевого дубителя / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т.74, в.6. - С.894-897
57. Щукина Е.С. Технология комплексной соли титана(IV) и алюминия, используемой в качестве дубителей кож / Е.С. Щукина, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко // Хим. технология. - 2012. - №5. - С.263-268.
58. К вопросу поведения сульфата титана(IV) в водных средах, используемых при дублении кож / Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, Р.Ф. Охрименко, М.В. Маслова // Журн. прикл. химии. - 2013. - Т 86, №3. - С.453-457.
59. Gerasimova L.G. Non-toxic titanium leather tanning agents. production, properties, application / L.G. Gerasimova, M. V. Maslova, E. S. Shchukina // J. International Scientific Publications. Materials, methods & technologies. - 2011. - V.5, N1. - P.286-296.
60. Исследования по созданию безотходной технологии титановых дубителей из сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, Д.В. Майоров // Вестник МГТУ. - 2011.- Т 14, № 4.- С.774-777.
61. Бермен Н. Атомная Арктика: проблемы и решения / Н. Бермен, А. Никитин, Кудрик И., Нильсен Т. - СПб.: Изд-во Bellona Foundation, 2001.- 11с.
62. 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, В.1. - С.35-40
63. 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.
64. 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.

65. 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.
66. 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 КНЦ РАН. - 2014 - №2. - С.91-100
67. Motov D.L. Fluoric, sulfatic and fluorosulfatic compounds of group IV elements:forming and properties / D.L. Motov, M.M. Godneva - StP: Nauka, 2009. - 307 p.
68. Бабко А.К. Сульфатные комплексы титана(IV) в растворе / А.К. Бабко, Е.А. Мазуренко, Б.И. Набиваниец //Журн. неорг. химии. - 1969. - Т.14, в.8. - С.2079-2082.
69. Рушенко Б.Н. Комплексообразование титана в гидротермических системах / Б.Н. Рушенко, Н.И. Коваленко, Н.И. Присягина // Геохимия. - 2006. - №9. - С.950-966.
70. Москвин А.И. О комплексообразовании плутония (IV) в сульфатных растворах / А.И. Москвин //Журн. неорг. химии. - 1970. - Т.15, в.12. - С.3368-3369.
71. EllisJ.D., Thompson G.A., Sykes A.G. The Cr^{2+} reduction of titanium(1V). Comparisons with the Cr^{2+} reduction of $V0^{2+}$ and evidence for a $Ti0^{2+}$ structure in aqueous solutions, pH $\leq$ 1 //Inorg. Chem. – 1976. – V.15. – P. 3172-3174.
72. Thompson G.A. Kinetic studies on the complexing of hydrated titanium(IV) oxide(2+) with thiocyanate, pyrophosphate and hydrogen fluoride / G.A. Thompson, R.S. Taylor, A.G. Sykes // Inorg. Chem.- 1977. – V.16 (11). – P. 2880-2884.
73. Imato M. Kinetics of the reaction of hydrogen peroxide with some oxotitanium(1V) complexes as studied by a high-pressure stopped-flow technique/ M. Imato, S. Funahashi, M. Tanaka //Inorg. Chem. – 1983. – V.22 (25). - P. 3734-3737.
74. Brunschwig B.D. Poly(pyridine)osmium(III) complexes, quenching reactions with excited-state poly(pyridine)ruthenium(II) complexes, and formal

reduction potentials / B.D. Brunschwig, N. Sutin // Inorg. Chem. – 1979. – V.18 (7). – P.1731-1736.

75. Gratzel M. Raman spectroscopic evidence for existence of TiO^{2+} in acidic aqueous solutions/ M. Gratzel, F.P. Rotzinger // Inorg. Chem. – 1985. – V.24. –P. 2320-2321.
76. Comba P., Merbach A. The titanyl question revisited // Inorg. Chem. – 1987. – V.26. – P.1315-1323.
77. Годнева М.М. Кажущийся и «несжимаемый» мольные объемы, числа гидратации, заряд ионов титана (IV) и гафния (IV) в водных растворах их сульфатов при 25 ^{0}C //Кинетика и механизм гетерогенных процессов. - Л., 1979. - С.80-86.
78. Цитович И.К. О состоянии переходных элементов четвертого периода в сернокислых и фосфорнокислых растворах / Цитович И.К., Лапина Т.А. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. - 1963. - №3. - С.370-376.
79. Beukencamp J. Ion-exchange investigation of the nature of titanium (IV) in sulfuric acid and perchloric acid / J. Beukencamp H.D., Herrington //J. Amer. Chem. Soc. - 1960. - V.82, N.12. - P.3025-3031.
80. Стромберг А.Г. Полярографическое изучение состава преобладающих в растворе и участвующих в электродной реакции комплексов в системе титана(IV)-титана(III) в сернокислом растворе / А.Г.,Стромберг, А.И. Картушинская // Журн. физич. химии. - 1963. -Т.37, №8. - С.1793-1799.
81. Жуков А.И. Сорбция титана(IV) катионитом КУ-1 / Жуков А.И., Назаров А.С. //Журн. неорг. химии. - 1964. - Т.3, в.4. -С.688-691.
82. Долматов Ю.Д. Ионное состояние титана (IV) и анализ свободной кислоты в титансодержащих растворах //Лакокрасочные материалы и их применение. - 1966.- №5 - С.29-30.
83. Долматов Ю.Д. К вопросу о состоянии титана(IV) в концентрированных сернокислых растворах / Ю.Д. Долматов, Ю.Я. Бобыренко //Журн. Всес. хим. общ-ва. - 1965. -Т.10, №3. -С.352-353.
84. Горощенко Я.Г. Исследование состояния сульфата титана в концентрированных растворах / Я.Г. Горощенко, Р.В. Куприна // Укр. хим. журн. - 1973. -Т.39, №5. - С.458-461.
85. Леках Н.Б. К вопросу о природе растворов титанилсульфата / Н.Б. Леках, И.С. Галинкер //Лакокрасочные материалы и их применение. - 1963. - №5. -С.24-26.

86. Лундин А.Б., Булатов Н.К., Лузгина Т.В., Калиниченко И.И. К определению истинного состава концентрированных сернокислых растворов титана(IV) //Исследования в области технологии двуокиси титана и железосодержащих пигментов. – М.: 1982. - С.15-27.
87. Grzmil B. Hydrolysis of titanium sulfate compounds / B. Grzmil, D. Grela, B. Kic //Chemical paper. – 2008. - V.62, N1 -P.18-25.
88. Grzmil B., Grela D., Kic B. Studies on the hydrolysis process of titanium sulfate compounds. Polish/ B. Grzmil, D. Grela, B. Kic //J. Chemical technology. – 2006. - V.8, N.3. - P.19-21.
89. Козачек Н.Н. Исследование закономерностей формирования коллоидной фракции в начальной стадии термического гидролиза растворов сульфата титана / Н.Н. Козачек, Л.А. Парахневич, А.И. Ельцова //Колл. журн. - 1973. -Т.35, в.1. - С.167-170.
90. Кадырова Г.И. Изучение полимеризации титана (IV) в сульфатных растворах / Г.И. Кадырова, Е.А. Иванова //Журн. неорг. химии. - 1979. - Т.24. - №11.- С.2958-2962.
91. Коршак В.В., Мозгова К.К. Неорганические высокомолекулярные соединения / В.В. Коршак, К.К. Мозгова //Успехи химии.- 1959. -Т.28, в.7. - С.783-825.
92. Долматов Ю.Д. О состоянии титана(IV) и его изменениях в процессе термического гидролиза сернокислых растворов //Журн. неорг. химии. - 1969. -Т.42, №8. - С.1725-1732.
93. Медведев П.И. Свойства зародышевых растворов, применяемых в производстве двуокиси титана //Колл. журн. - 1967. -Т.29, в.1. - С.125-131.
94. Бабко А.К., Волкова А.П. Изучение окрашенного комплекса титана с перекисью водорода / А.К. Бабко, А.П. Волкова //Журн. общей химии. - 1951. -Т.21, в.11.- С.1949-1957.
95. Куприна Р.В. Исследование состояния титана(IV) в концентрированных сернокислых растворах. Автореф. дис...канд.хим.наук. - Киев, 1978. - 24с.
96. Годнева М.М. Реакционная пассивность титана в сульфатных растворах. / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф Охрименко //Физико-химические исследования соединений редких элементов. – Апатиты: изд. КФАН СССР, 1975.- С.79-87.

97. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из природного титансодержащего сырья и техногенных отходов - Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2001. – 100 с.
98. Горощенко Я.Г. О химизме гидролиза сульфата титана и механизме действия зародышей / Я.Г. Горощенко, Е.П. Лыков //Укр. хим. журн. - 1972. -Т.38, в.2. - С.30-33.
99. Горощенко Я.Г. Исследование равновесия между ионно-молекулярными и коллоидными формами титана в растворах сульфата титана / Я.Г. Горощенко, Р.В. Куприна, С.А. Филатова //Укр. хим. журн. - 1977. - Т.43, в.9. - С.913-915.
100. Serre C. Rational design of porous titanophosphates / C. Serre, F. Taulelle G. Ferey //Chem. Commun. – 2003. V.5 – P. 2755-2765.
101. Clearfield A. Role of ion-exchange in solid-state chemistry //Chem. Rev. - 1988.- V.88. - P.125-148.
102. Bruque S. Synthesis optimization and crystal structures of layered metal(IV) hydrogen phosphates, α-$M(HP0_4)_2$-H_20 (M = Ti, Sn, Pb) // Bruque S., M.A.G. Aranda, E. R. Losilla, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres //Inorg. Chem. – 1995. – V.34. – P.893-899.
103. Maheria K. Synthesis and characterization of a new phases of titanium phosphate and its application in separation of metal ions / K.Maheria, U. Chudasama. //Ind. J. Chem. Tech. - 2007. - V.14. - P.423-426.
104. Clearfield A. Inorganic Ion Exchangers: A technology ripe for development // Ind. Eng. Chem. Res. -1995 – V.34. –P.2865-2872.
105. Ludmany A. Preparation, qualification and application of titanium phosphate inorganic sorbents / A. Ludmany, G. Tokor, L.G. Nady //Radiochem. Radioanal. Letter. -1980. – V.45, N6. - P.387-389.
106. Димова Л. М. Неорганические ионообменники/ - Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. - 62 с.
107. Физико-химическое обоснование использования $TiOHPO_4$ для очистки жидких радиоактивных отходов / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, И.А. Удалова, В.Т. Калинников // Радиохимия. - 2003. - Т.45, №4. - С.357-361.
108. Шарыгин Л.М. Золь-гель технология получения сферогранулированного фосфата циркония(IV)/ Л.М. Шарыгин, М.Л. Калягина, С.И. Боровков //Журн. прикл. химии. - 2005. - Т.78, №2. - С.229-234.

109. Бортун А.И. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора / А.И. Бортун, Г.А. Малиновский, С.А. Хайнаков, В.Н. Беляков //Укр. хим. журн. -1990.- Т.59, №1. - С.7-10.
110. Hogarth S.S. Proton conductivity mechanism and thr stability of sol-gel titanium phosphates / Hogarth S.S. Muir A.K. Whittaker J.C. Costa J. Drennan G.Q. Lu //Solid state ionics. – 2007. – V.177. - P.3389-3394.
111. Clearfield A. Ion-exchange and solvent extraction / A. Clearfield, G.H. Nancollas, R.H. Blessing. - New York, 1973. – 354p.
112. Clearfield A. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. XI. The variation in unit cell dimensions and sodium ion/hydrogen ion exchange behavior in highly crystalline α- zirconium phosphates / A. Clearfield L. Kullberg A. J. Oskarsson //Phys. Chem. – 1974. - V.78 (12). - P.1150-1153.
113. Bortun A. Formation of crystalline titanium(IV) phosphates from titanium(III) solutions / A. Bortun, E. Jaimez, R. Llavona, J.R. Garsia, J. Rodriguez //Mater. Res. Bull. – 1995. - V.30, N4. – P.413-420.
114. Ortiz-Oliveros H.B. Synthesis of α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ and sorption of Eu (III) / H.B. Ortiz-Oliveros, R.Ma. Flores-Espinosa, E. Ordonez-Regil, S.M. Fernandez-Valverde //Chem. Engineering Journal. - 2014. – V.236. – P.398–405.
115. Alberty G. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. 28. Synthesis of crystalline $Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ by the HF procedure and some comments on its formation and structure / G. Alberty, U. Costantino, M.L.L. Giovagnotti //J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – V.41. - P. 643-647.
116. Tegehall P-E. Synthesis of crystalline titanium(IV) phosphates by direct precipitation from titanium(III) solutions and ion exchange properties of some of the prepared phases. //Acta Chem. Scand. – 1986. –V.40. –P. 507-514.
117. Bortun A. Synthesis and characterization of novel layered titanium phosphate / A. Bortun, L. Bortun, A. Clearfield // J. Mater. Res. - 1996. - V.11, N.10. - P.2490-2498.
118. Li Y.J. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate / Y.J. Li, M.S. Whittingham //Solid State Ionic. - 1993. -V.63-65. - P.391-395.

119. Alberti G. Synthesis, crystalline structure and ion-exchange properties of insoluble acid salts of tetravalent metals and thus salt forms // Accounts Chem. Res. – 1978. – Vol. 11, N 4. – P.163–170.
120. Clearfield A. Preparation, characterization and properties of synthetic layered inorganic ion exchanges // Preparation and characterization of materials ed. – New York , 1981. – P.283–313.
121. Clearfield A. Inorganic ion exchangers with layered structures // Annual Review of materials Science Ann. Rev. Mater. Sci. – 1984. – V. 14. – P.205–229.
122. Clearfield A. Inorganic ion exchange materials / Boca raton. Fla.: CRC Press. – 1982. – P.290.
123. Ferragina C. Titanium phosphate surfactants intercalation compounds:Thermal and structural characterization / C. Ferragina, R.D. Rocco, P. Giannoccaro, L. Petrilli //Materials Research Bulletin. – 2007. – V.42. - P. 1422–1431.
124. Pan C.L. Synthesis of mesoporous titanium phosphate with high surface area using long-chain alkylamine / C.L. Pan, W.X. Zhang, Y-L. Wang, Z. Zhou, D-Z. Jiang, S-J. Wu, T-H. Tong-Hao Wu //Materials Letters. – 2003. – V.57. – P.3815– 3819.
125. Espina A. Intercalation of nonlinear amines into ɣ-titanium phosphate / A. Espina, E. Jaimez, S. Khainakov, C. Trobajo, J. Rodriguez //J. Mater. Res. - 1998. - V.13, N 11. - P.3304-3314.
126. Bortun A. Synthesis and characterization of two nivel fibrous titanium phosphates $Ti_2O(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ / A. Bortun, S.A. Khainakov, L. Bortun, M. Poojary //Chem. Mater. – 1997. – N.9. – P.1805-1811.
127. Lavona R. Lamellar inorganic ion exchangers. Alkali metal ion exchange on α- and ɣ-titanium phosphates / R. Lavona, M. Suarez, J.R. Garsia //J. Inorg. Chem. - 1989. - V.28. - P.2863-2868.
128. Li X. S. Templated synthesis of mesoporous titanium phosphates for the sequestration of radionuclides /X. S. Li, A. R. Courtney, W. Yantasee, S. V. Mattigod, G. E. Fryxell // Inorg. Chem. Com. – 2006. – N.9. – P. 293–295.
129. Lin R. Review on the Synthesis and applications of Mesostructured / R. Lin, Y. A Ding //Transition Metal Phosphates. Mater. – 2013. – N.6 . – P. 217-243.

130. Imhof A. Odered macroporous materials by emulsion templating / A. Imhof, D.J. Pine //Nature. - 1997. - V.389 (6654). - P.948-951.
131. Harrison W.T.A. Templated inorganic networks:recent development //Solid State and Mater.Sci. – 2002. – N.6. – P. 407-413.
132. Bhaumic A. Mesoporous titanium phosphate molecular sieves with ion-exchange capacity / A. Bhaumic, S. Inagaki //J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – V.123. – P. 691-696.
133. Jones D.J. High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination / Jones D.J, G.M. Aptel, M. Brandhorst, M. Jacquin et al. //J. Mater. Chem. – 2000. – N.10. - P.1957-1963.
134. Wang L., Structural and morphological transformations of mesostructured titanium phosphate through hydrothermal treatment / L. Wang, Z. Yan, S.Z. Qiao, G.Q.M. Lu, Y. Huang //J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V.316. - P.954–961.
135. Ren T.Z. Tailoring the porous hierarchy of titanium phosphates / T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, A. Azioune, J.J. Pireaux, B.L.Su //Langmui. – 2006. – V.22. - P. 3886–3894.
136. Bortun A.I. Amthoteric properties of titanium and zirconium phosphates with low phosphorus content / A.I. Bortun, G.A. Malinovsii, S.A. Khainakov, V.N. Belyakov //Soviet Progress in Chemistry. – 199. - V.56. - P.6-10.
137. Долматов Ю.Д. К исследованию структуры ионообменного фосфата титана (IV) / Ю.Д. Долматов, З.Н. Булавина //Журн. прикл. химии. – 1974. - №7. - С.1498-1503.
138. Suarez M. The preparation, characterization and ion-exchange properties of an amorphous titanium phosphate / M. Suarez., J.R. Garsia, J. Rodriguez //J. Mater. Chem and Physics. – 1983. – N.8. - P.451-458.
139. Спицын В.И. Исследование фосфатов титана / В.И. Спицын, Е.А. Ипполитова //Журн. аналит. химии. – 1951. - Т.6, в.1. - С.5-14.
140. Бортун А.И. Исследование фосфатов титана и циркония с малым содержанием фосфора методами термогравиметрии, ЯМР 31Р и ИК спектроскопии / А.И. Бортун, С.Б. Рандаревич, Г.А. Малиновский //Журн. неорг. химии. – 1989.- Т.34, в.12. - С.3108-3112.
141. Oliveira S. Some ion exchange properties of amorphous titanium(IV) phosphate / S. Oliveira, C. Airoldi. //Microchim. Acta. – 1993. – V.110. – P. 95-101.

142. Ludmany A. Preparation, characterization and application of titanium phosphate inorganic sorbents / A. Ludmany, L.G. Nagy //Radiochem. Radioanal. Letter. - 1982. -V.51, N.5. - P.301-310.
143. Герасимова Л.Г. Титанофосфатные сорбенты для очистки жидких стоков от радиоактивных, цветных и тяжелых элементов / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, В.А. Матвеев и др. // Цв. металлы. - 2005. - №3. - С.87-91.
144. Slade R.C.T. The isomorphous acid salts α-$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ and α-$Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ Comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy /R.C.T. Slade, J.A.Knowles, D.J. Jones, J.Roziere,// Solid State Ionics. – 1997. - V.96 (1-2). – P. 9-19.
145. 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, в.11.- С.1813-1817.
146. Losso P. ^{31}P NMR investigations of binary alkaline earth phosphate glasses of ultra phosphate composition / P. Losso, B. Schnabel, C. Jager, U. Sternberg, D. Stachel D.O. Smith //J. Non-Cryst. Solid. – 1992. – V.143. – P. 265-273.
147. Takahashi H. Characterization of semicrystalline titanium(IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes / H. Takahashi, O. Takao, M. Hosoe //J. Mater. Chem. – 2002. – N.12. – P. 2513–2518.
148. Schmutz C. EXAFS, Raman and ^{31}P NMR study of amorphous titanium phosphates / C. Schmutz, P. Barboux, F. Ribot, F., Taulelle, M. Verdaguer, C. Fernandez-Lorenzo //J. Non-Cryst. Solid. – 1994. – V.170. –P. 250-262.
149. Christensen A.N. X-ray powder diffraction study of layer compounds. The crystal structure of α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ and a proposed structure for ɣ-$Ti(H_2PO_4)(PO_4) \cdot H_2O$ / A.N. Christensen, E.G. Andersen, I.G. Andersen, G. Alberty et al. //Acta Chem. Scand. – 1990. – V.44. – P. 865-872.
150. Cheetham A.K. Correlations between ^{31}P NMR chemical shifts and structural parameters in crystalline inorganic phosphates / A.K. Cheetham, N.J. Clayden, C.M., Dobson, R.J.B. Jakeman //J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1986.- N.3.- P. 195-197.
151. Черноруков Н.Г. О гидроксопроизводных титана состава $Ti(OH)PO_4$ и $Ti(OH)AsO_4$ / Н.Г. Черноруков, И.А. Коршунов, М.И. Жук // Журн. неорг. химии. - 1982. - Т.27, вып.12. - С.3049-3052.

152. Годнева М.М. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. – Л.: Наука, 1980. - 175с.
153. Титов В.П. Исследование условий образованияα-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ при взаимодействии гидратированного диоксида титана с фосфорной кислотой / В.П. Титов, С.В. Якубовская // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1989 - Т.32, в.3. -С.16-18.
154. Bortun A. Synthesis of semicrystalline materials by organic compound intercalation into amorphous titanium phosphate / A. Bortun, V.V. Strelko, E. Jaimez, J.R. Garcıa, J. Rodrıguez //Chem. Mater. – 1995. – V.7 (2). – P. 249-251.
155. Alberti G. Preparation and some properties of γ-zirconium phosphate benzenephosphonate / G. Alberti, R. Vivani, R.K. Biswas, S. Murcia-Mascaros //React. Polym. - 1993. – V.19 (1-2). – P. 1-12.
156. MacLachlan D.J. ^{31}P Solid-state NMR studies of the structure and amine-intercalated α-zirconium phosphate. Titration of α-zirconium phosphate with n-propilamine and n-butilamin / D.J. MacLachlan, K.R. Morgan // J. Phys. Chem. - 1992. – V.96. – P. 3458-3464.
157. Menendez A. Intercalation of n-akylamines by ɣ-titanium phosphate.Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds / A. Menendez, M. Barcena, E. Jaimez, J.R. Garcia, J. I. Rodrıguez //Chem. Mater. – 1993. – V.5 (8). – P. 1078-1084.
158. Espina A. Intercalation of noblinear amines into ɣ-titanium phosphate / A. Espina, E. Jaimez, S.A. Khainakov, C. Trobajo, J. Rodriguez, J.R. Garcia //J. Mater. Res. – 1998. - V.13, N11. – P. 3304-3313.
159. Maslova M.V. Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties / M.V. Maslova, D. Rusanova-Naydenova, V. Naydenov, O. N. Antzutkin, L. G. Gerasimova //J. of Non-Crystalline Solids. – 2012. - V.358. – P. 2943-2950.
160. 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.
161. Герасимова Л.Г. Изучение состава твердой фазы, выделенной при нагревании кислых растворов сульфата титана / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, Н.М. Жданова //Журн. прикл. химия. - 2002. - Т. 75, вып. №6. - С.895-897.

162. Hidaldo M.C. Highly photoactive supported TiO_2 prepared by thermal hydrolysis of $TiOSO_4$: Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes / M.C. Hidaldo, D. Bahnemann //Appl. Catalysis B: Inviromental. – 2005. – V.61 (3-4). – P. 259-266.
163. Gregg S.J. Adsorption, Surface area and Porosity, / S.J. Gregg, K.S.W. Sing; 2-end edition. – London. - 1982. – 295 p.
164. Герасимова Л.Г. Получение пигментного диоксида титана из перовскита / Л.Г. Герасимова, Ж.Ю. Заонегина, В.Б. Петров и др. // Лакокрасочные материалы и их применение - 1988. - № 1. - С.10-11.
165. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титансодержащего сырья Кольского полуострова. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН. - 1990. - 101 с.
166. Kataoka S. Acid leaching upgrades ilmenite to synthetic rutile / S. Kataoka, S. Lamada //Chem. Ing. News. – 1973. - V.80, N7. - P.93-94
167. Воробьев Н.И. Извлечение титана из гидролизной кислоты / Н.И. Воробьев, В.П. Титов, Н.С. Дьяченко, И.П. Добровольский //Журн. прикл. химии. – 1979. - №4. - С.731-733.
168. Bereznitski Y. Surface and structural properties of novel titanium phosphates / Y. Bereznitski, M. Jaroniec, A. Bortun, D.M. Poojary, A. Clearfield // J. Colloid Interface Sci. -1997. - V.191. - P.442-448.
169. Забродский В.Н. Состояние фосфат- и иодат-ионов в присутствии гидролизованных форм Fe(III) в растворе / В.Н. Забродский, Н.Е. Прокшин, Л.М. Земскова // Радиохимия. - 1998. -Т.40, №2. - С.142-145.
170. Ещенко Л.С. Влияние условий получения фосфатов железа на их состав и свойства / Л.С. Ещенко, В.В. Печковский, О.В. Новиков // Изв. АН БССР. Сер. химич.- 1978. - №2. - С.68-72.
171. Филатова Л.Н. Димеризация железа (III) в водных растворах в присутствии фосфат-иона / Л.Н. Филатова, М.А. Шелякина, А.С. Плачинда, Е.Ф. Макаров // Журн. неорг. химии. - 1976. - Т.21, вып.10. - С.2715-2720.
172. 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, вып.11. - С.1906-1908.
173. Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1970. - 294 с.

174. Конотопчик К.У. Исследование механизма и кинетики синтеза диоксида титана для радиокерамики. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. - Свердловск, 1979. - 21 с.
175. Иваненко В.И. Повышение эффективности титанофосфатных сорбентов модифицированием катионами переходных металлов / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, Р.И. Корнейков, В.Т. Калинников // ДАН. - 2011. - № 11. - С.35-39.
176. 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.
177. 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.
178. Stanghellini P.L. Vibrational study of some layered structures based on titanium and zirconium phosphates / P.L. Stanghellini, E. Boccaleri, E. Diana at al. // Inorg.Chem. - 2004. - V.43. - P.5698-5703.
179. Анширов А. Ионообменная очистка воды, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. - 295 с.
180. Ludmany A. Amorphous titanium hydrogenphosphate-aninorganic sorbent and a catalysyt / A. Ludmany, S.S. Kurek, A. Stoklosa, G. Wilczynski, A. Wojtowicz, J. Zajecki // Appl. Catal. - 2004. - V.267. - P.149-156.
181. 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.
182. Sahu B.B. Cation exchange and sorption properties of crystalline α-titanium(IV) phosphate / B.B. Sahu, K. Parida //J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V.248 (2). – P. 221-230.
183. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. - 250 с.
184. Маслова М.В. Изучение химической устойчивости ионита на основе фосфата титана // М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова // Хим. технология. - 2008. - №7. - С.307-311.
185. 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.

186. Высоцкая Я.А. О возможности использования некоторых фосфатов металлов в качестве наполнителей эластомерных композиций / Я.А. Высоцкая, П.К. Липлянин и др. // Неорганические пигменты и наполнители: Тез. докл. Всес. конф. - Черкассы, 1984. - С.79.
187. Титов В.П. Исследование кристаллического кислого фосфата титана и смешанных фосфатов титана с элементами II группы в качестве наполнителей в лакокрасочных материалах / В.П. Титов, Л.М. Старкова // Неорганические пигменты и наполнители: Тез. докл. Всес. конф. - Черкассы, 1984. - С.78-79.
188. Савосенко Е.С. Пигмент для светлых обувных резин / Е.С. Савосенко, В.П. Титов и др. // Неорганические пигменты и наполнители: Тез. докл. Всес. конф.. - Черкассы, 1984. - С.80.
189. 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.
190. Мамонов О.В. Гранулирование неорганических сорбентов / О.В. Мамонов, В.Н. Пащенко //Химия и технология неорганических сорбентов. – Пермь, 1979. - С.19-23.
191. Вилесов Н.Г. Процессы гранулирования в промышленности. - Киев, «Техника», 1976. - 225с.
192. Архангельский Л.К. Иониты в химической технологии / Л.К. Архангельский, Ф.А. Белинская, А.И. Волжинский – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
193. Белинская Ф.А. Получение и некоторые свойства кремнефосфорносурьмяных катионитов // Ф.А. Белинская, Н.С. Григорова, Э.А. Милицина //Ионный обмен и ионометрия. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. - С.77-81.
194. Mackenzie K. J. D. Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials / K. J. D. Mackenzie, M. E. Smith // Amsterdam, Pergamon, 2002. - 238c.
195. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М: Изд. дом «Альянс», 2009. – 400с.
196. Герасимова Л.Г. Получение титано-силикатной пигментной композиции оболочкового строения / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Р.Ф.

Охрименко, А.Т. Беляевский //Хим. технология. – 2002. - № 11. - С.26-29.

197. Герасимова Л.Г. Изучение гидролиза титана(IV) в системе TiO_2-SiO_2-H_2SO_4-H_2O при получении титано-силикатного пигмента / Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко, М.В. Маслова // Хим. технология. – 2006 - №7. - С.33-36.
198. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems // Chem. Rev. - 1965. - V. 65. - P.177-183.
199. Александрова Л.К. Модель специфической адсорбции на кварце в аспекте химии комплексных соединений / Л.К. Александрова, К.П. Тихомолова // Колл. журн. - 1988. - Т.50, №1. - С.100-107.
200. Тихомолова К.П. Особенности взаимодействия катионов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с поверхностью SiO_2 в водных растворах с различными значениями pH / К.П. Тихомолова, И.Н. Уракова //Журн. прикл. химии. - 2002. - Т.75. - №6. С.913-919.
201. 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.
202. 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.
203. Егорова Е.Н. Методы выделения кремниевой кислоты и аналитического определения кремнезема. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. -149 с.
204. Смирнов И.В. Обращение с РАО в России: современное состояние, перспективы и радиохимические задачи //Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия- 2012». - Димитровград, 2012. - С.289.
205. Полуэктов П.П. Научные подходы и технические решения в области обращения с жидкими высокоактивными отходами / П.П. Полуэктов, Л.П. Суханов, Ю.И. Матюнин //Рос. хим. журн. - 2005. - Т.XLIX, №4. - С.123-136.

206. Мясоедов Б.Ф. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга //Вопросы радиационной безопасности. – 1997. - № 1. - С.3-17.
207. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии //Рос. хим. журн. – 2005. - Т. 49, № 2. - С.64-67.
208. Попова Н.Н. Технеций: поведение в процессах переработки облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды / Н.Н. Попова, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный, Б.Ф. Мясоедов //Успехи химии. – 2003. - Т. 72, № 2. - С.115-136.
209. Новиков А.П. Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде / А.П. Новиков, С.Н. Калмыков, В.В. Ткачев //Рос. хим. журн. – 2005. - Т. 49, № 2.- С.119-126.
210. Тарковская И.А.Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологических отходов // И.А. Тарковская, Л.С. Антонова, В.Е. Гоба //Журн. прикл. химии. – 1995. - Т. 68, № 4. - С.624-629.
211. Мясоедова Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов //Рос. хим. журн. – 2005. - Т. 49, № 2. - С.72-75.
212. Велешко А.Н. Сорбция радионуклидов композитными материалами на основе природного биополимера Микотон из растворов // А.Н. Велешко, С.А. Кулюхин, И.Е. Велешко, А.Г. Домантовский, К.В. Розанов, И.А. Кислова //Радиохимия. – 2008. - Т.50, №5. - С.439-445.
213. Косяков В.Н. Сорбция актиноидов на хитиновых сорбентах волокнистой структуры / В.Н. Косяков, Н.Г. Яковлев, И.Е. Велешко, Л.Ф. Горовой //Радиохимия. -1997. - Т.39, №6. - С.540-543.
214. Ратько А.И. Сорбция Cs137 и Sr90 модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита / А.И. Ратько, А.С. Панасюгин //Радиохимия – 1996. - Т.38, в.5. - С.66-68.
215. Чернявская Н.Б. Сорбция стронция на клинаптиллолите и гейландите // Радиохимия. – 1985. - №5. - С.618-621.
216. Тарковская И.А. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологических растворов / И.А. Тарковская, Л.С.

Антонова, В.Е. Гоба и др. //Журн. прикл. химии. – 1995. - Т.68, в.4. - С.624-629.

217. Claesson P.M. An ESCA and AES study of ion-exchange on the basal plane of mica / P.M. Claesson, P. Herder, P. Stenius, J.C. Eriksson //J. Coll. Interface Sci. – 1986. - V.109, N5. - P.31-39.
218. Chisholm-Brause C.J. Uranium(IV) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry / C.J. Chisholm-Brause, J.M. Berg, R.A. Matzner, D.E. Morris //J. Coll. Interface Sci. – 2001. - V.233, N1. - P.38-49.
219. Башарин А.В. Сорбционное выделениеCs-137 иSr-90 карбонатсодержащим природным минералом трепел / А.В. Башарин, А.А. Вишневская, М.А. Другаченок и др. //Радиохимия. – 2003.- Т.45, №3.- С.262-264.
220. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина //Рос. хим. журн. – 2006. - Т.1, № 5. - С.55-63.
221. Петрова М.А. Сорбция Sr на глинистых минералах, модифицированных ферроцианидами и гидроксидами переходных металлов / М.А. Петрова, А.Дж. Флауэрос, И.М. Крип и др. //Радиохимия. – 2008. -Т.50, №5.- С.434-438.
222. Кутергин А.С. Неорганические сорбенты па основе природных алюмосиликатов для очистки природных вод и низкоактивных ЖРО от радионуклидов стронция и цезия /А.С. Кутергин, Н.Д. Бетенеков, Т.А. Недобух, А.В. Воронина // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж: ВГУ, 2006. - Т. 6, в. 6. - С.1198-1202.
223. Милютин В.В. Сравнительная оценка селективности сорбентов различных типов по отношению к иону цезия / В.В. Милютин, В.М. Гелис //Журн. прикл. химии. – 1997. - Т.70, в.12. - С.1967-1970.
224. Каменская А.Н. Сорбенты на основе металлзамещенных цеолитов для локализации радиоиода и аэрозолей CsI из паровоздушной и водной сред /А.Н. Каменская, Н.Б. Михеев, С.А. Кулюхин, и др. //Радиохимия. – 2001. - Т.43, №6. - С.506-510.
225. Чернявская Н.Б. Цеолит для извлечения стронция из концентрированных растворов солей натрия / Н.Б. Чернявская, Н.Р. Андреева, С.П. Жданов, М.А. Шубаева //Радиохимия. – 1988. - №3. - С.371-374.

226. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Изд-во Мир, 1976. - 584с.
227. Yamasita H. Thecollection of uranium from seawater with hydrous metal oxide. II. The mechanism of uranium adsorption on hydrous titanium(IV) oxid/ H. Yamasita, Y. Ozawa, F. NakajimaandT. Murata //Bull. Chem. Soc. Japan. – 1980. – V.53. – P. 1-9.
228. Андрианов А.М. Сорбция урана промышленным образцом гидроокиси титана / А.М. Андрианов, В.П. Крюкова, Э.П. Ильинская, Л.И. Ковальчук //Радиохимия. – 1977. - Т.19, №6. - С.784-786.
229. Pius I. Studies on sorption of plutonium on inorganic ion exchange from sodium carbonate medium / I. Pius, M.M. Charyulu, C.K. Sivaramakrishnan, S.K. Patil // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1995. - V. 199. - P. 1-7.
230. Кузнецов В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к Cs137 и Sr90 / В.А. Кузнецов, В.А. Генералова //Радиохимия. – 2000. - Т.42, №2. - С.154-157.
231. Воронина А.В. Сорбция цезия и стронция из слабоактивных пресных вод / А.В. Воронина, Н.Д. Бетенеков, С.В. Пранчук //Радиохимия. – 1995. - Т.37, №2. - С.182-186.
232. Гончарук В.В. Влияние природы кислородсодержащих минералов на их сорбционную способность по отношению к U(IV) / В.В. Гончарук, Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец и др. //Радиохимия. – 2010. - Т.52, №3. - С.241-246.
233. Rathore N.S.Removal of actinides and fission products activity from intermediate alkaline waste using inorganic exchangers // N.S. Rathore, A.K. Pabby, A.K. Venugopalan //J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2005. - V. 262, N 3. - P. 543-549.
234. Ebnerm A.D. Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite / A.D. Ebnerm, J.A. Ritter, J.D. Navratil //Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. -V. 40, N 7. - P.1615-1623.
235. Белинская Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы(V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина //Успехи химии. – 1980. - Т.XLIX, вып.10.- С.1904-1936.
236. Бетенеков Н.Д. Исследование сорбции стронция гидроксидными сорбентами марки «Термоксид» / Н.Д. Бетенеков, Т.С. Мысливец, Л.М. Шарыгин //Труды 2-ой Уральской конф. - Екатеринбург, 2004. - С.179-184.

237. Шарыгин Л.М. Испытания селективных неорганических сорбентов Термоксид для доочистки от радионуклидов конденсатов выпарных аппаратов Белоярской АЭС / Л.М. Шарыгин, А.Ю. Муромский, В.Е. Моисеев, А.Р. Цех //Журн. прикл. химии. – 1996. - Т.69, в.12. - С.2009-2013.
238. Бетенеков Н.Д. Синтез и изучение свойств модифицированных сорбентов марки «Термоксид» / Н.Д. Бетенеков, А.В. Воронина, Н.Н. Чопко и др. //Труды 2-ой Уральской конф. – Екатеринбург, 2004. - С.174-178.
239. Савкин А.Е. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов / А.Е. Савкин, А.Г. Моренова, Е.В. Захарова, Н.И. Родыгина //Радиохимия. - 2003. - Т.45, №4. - С.362-365.
240. Савкин А.Е. Оценка возможности переработки жидких радиоактивных отходов, накопленных на реакторе БН-350 / А.Е. Савкин, Ю.Т. Сластенников //Радиохимия. – 2001. - Т.43, №3. - С.272-280.
241. Milonjic S. Fast isolation of short-lived osmium isotopes by nickel-potassium hexacyanoferrate / S. Milonjic', I. Bispo, M. Fedoroff, Loss-Neskovic, C. V. Madjar // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. - V.252, № 3. - P. 497-501.
242. Horwit E. P. The sorption of certain transplutonium ions on amorphous zirconium phosphate // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – V. 28, N 6/7. – P.1469–1478.
243. Долматов Ю.Д. О сорбции цезия, стронция и кальция из растворов фосфатом титана / Ю.Д. Долматов, З.Н. Булавина, М.Ю. Долматов //Радиохимия. – 1972. - Т.14, №4.- С.526-530.
244. Локшин Э.П. Очистка водно-солевых растворов фосфатами Ti(IV) и Zr(IV) / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Х.Б. Авсарагов //Атомная энергия. - 2002. -Т.92, №2. - С.118-123.
245. Митченко Т.Е. Изучение химической устойчивости сорбента на основе фосфата титана / Т.Е. Митченко, В.Н. Беляков, А.М. Ройтенберг и др. // Журн. прикл. химии. - 1986. - №7. - С.1440-1442.
246. Локшин Э.П. Очистка жидких радиоактивных отходов с высоким солесодержанием / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Х.Б. Авсарагов и др. // Сб. научных докладов VII Междунар. конф. «Экология и развитие Северо-Запада России». – СПб., 2002. - С.391-397.

247. Псарева Т.С. Модельные исследования коагуляционно-сорбционных процессов, направленных на очистку ЖРО объекта «Укрытие» / Т.С. Псарева, В.В. Стрелко //Материалы 2-ой Рос. конф. «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». - СПб., 2013. - С.75-77.
248. Локшин Э.П. Дезактивация жидких радиоактивных отходов с повышенным солесодержанием. Инновационный потенциал Кольской науки / Э.П.Локшин В.И. Иваненко, Х.Б. Авсарагов, В.Т. Калинников – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. - С.160-166.
249. Bortun A.l. Synthesis sorption properties and application of spherically granulated titanium and zirconium hydroxophosphates / A.l. Bortun, V.V. Strelko // Proc. 4th Intern. Conf. on Fundamentals of Adsorption. - Kyoto, 1992. - P.59-65.
250. Zhuravlev I. Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions / I. Zhuravlev, O. Zakutevsky, T. Psareva, V. Kanibolotsky, V. Strelko, M. Taffet, G. Gallios //J. Radioanal. and Nucl.Chem. – 2002. - V. 254, № 1. - P.85-89.
251. 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. - Т.55, №4. - С.323-328.
252. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. - М: «Химия», 1976. - 208 с.
253. Маслова М.В. Изучение сорбции Cs и Sr ионитом на основе фосфата титана/ М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Н.В. Мотина //Журн. прикл. химии. – 2008. - Т.81, в.5. - С.736-740
254. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: Изд. Иностранной литературы, 1963. - 500 с.
255. Баусова Н.В. Исследование сорбируемости рубидия и цезия из хлоридных сред на фосфатах четырехвалентных металлов / Н.В. Баусова, В.Е. Моисеев. - М., 1978. - Деп. №2598-78.
256. Солдадзе К.М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Солдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов. - М., 1960. - 187 с.
257. Parida K.M. A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline α-zirconium(IV), tin(IV), and

titanium(IV) phosphates / K.M. Parida, B.B. Sahu, D.P. Das // J. Coll. Interface Sci. - 2004. - V. 270. - P.436-445.

258. Pan B. Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism / B. Pan, Q. Zhang, W. Du и др. //Water Res. - 2007. - V. 41. - P.3103-3111.
259. 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.
260. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: «Химия», 1971. - 456 с.
261. Куликов К.Н. Переработка РАО на ФГУП «Звездочка» / К.Н. Куликов, А.А. Михеев, Э.П. Бааль и др //Материалы lV Междунар. конф. «Радиационная безопасность», 24-28 сентября 2001. - СПб., 2001. -С.158-162.
262. Булыгин В.К. Опыт переработки ЖРО, образующихся при эксплуатации, ремонте и перезарядки корабельных ЯЭУ, на мембранно-сорбционных установках. / В.К. Булыгин, Ю.А. Сдержиков, В.Н. Епимахов // Сб. тезисов докладов lV Межотраслевого научно-технического совещания «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетики», (Атомэнергоаналитика-2007), 13–15 сентября 2007, - г. Сосновый Бор. - С.43-44.
263. Солдадзе К.М. Комплексообразующие ионит./ К.М. Солдадзе, В.Д. Копылова-Валова. - М: «Химия», 1980. - 336 с.
264. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1. - М.: Изд-во Иностранной литературы, 1962. - 520 с.
265. Dabrowski A. Selective removal of the heavy metal ions from water and industrial wastewaters by ion-exchange method / A. Dabrowski, Z. Hubicki, P.,Podkoscielny E. Robens //Chemosphere. - 2004. - V.56. – P.91-106.
266. Dujardin M.C. Ion-exchange resins bearning thriol groups to remove mercury. Part 1: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported / M.C, Dujardin, C. Caze, I. Vroman // React. Funct. Polym. – 2000. – V.43. – P. 123-132.

267. Trochimiczuk W.A. Novel chelating resins with aminothriophosphonate ligands / W.A. Trochimiczuk, M. Streat //React. Funct. Polym. - 1999. – V.40. - P. 205-213.
268. Shah R. Chelating resin containing s-bonded dithizone for the separation of copper(II), nickel(II), and zinc(II) / R. Shah, S. Devi //Talanta. - 1998. – V.45. – P. 1089-1096.
269. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. – Минск: Изд-во «Наука и техника», 1976. - 224 с.
270. Baes C.F. The hydrolysisof cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer - New York: Willey. - 489 p.
271. Rosa S. Thermodynamic dare of ion exchange on amorphous titanium (IV) phosphate/ S. Rosa, C. Airoldi //Thermochemica Acta. – 1996. - V.284. - P.289-297.
272. Солдадзе К.М. Исследование сорбции ряда переходных металлов фосфорнокислотными катионитами КФ-1 и КФ-11 методом инфракрасной спектроскопии / К.М. Солдадзе, В.Д. Копылова, Т.В. Меквабишвили, Р.П. Манхошвили //Журн. физич. химии. - 1971. - Т. XLV, №5. - С.1200-1203.
273. Копылова В.Д. Фосфорсодержащие иониты / В.Д. Копылова, Т.В. Меквабишвилли, Е.Л. Гефтер. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1992. - 191с.
274. GrevillotG. The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion exchangers based on titanium phosphate / G. Grevillot, J. Dzyazko //J. Solid State Electrochem. - 1999. - V. 3. - P.111-116.
275. Гельферих Ф. Иониты. - М.: Изд. Иностранной литературы, 1962. - 276с.
276. Mine E. Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol–gel method and their application to colloidal photonic crystals / E. Mine, M. Hirose, D., Nagao и др. // J. Coll. Interf. Sci. - 2005. - V.291 (1). P. 162-168.
277. Moon J. Pd-doped TiO_2 nanofiber network for gas sensor applications / J. Moon, J. Park, S. Lee, T. Zyung, I. Kim // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2010. -V.149 (1). - P. 301-305.
278. Lee K.T. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries / K.T. Lee, J.C. Lytle, N.S.

Ergang, S.M. Oh, A. Stein // Adv. Funct. Mater. - 2005. - V15 (4). - P. 547-556.

279. Chung Y.W. Fabrication and characterization of photonic crystals from colloidal processes / Y.W. Chung, I.C. Leu, J.H. Lee, M.H. Hon // J. Cryst. Growth. - 2005. - V.275 (1-2). - P.2389-2394.
280. Печенюк, С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами / С.И. Печенюк // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, – № 4. – С. 711–733.
281. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства титаногелей / С.И. Печенюк, Е.В. Калинкина // Журн. физ. химии, – 1993. – Т. 67, – № 6. – С. 1251–1254.
282. Manna B.R. Crystalline hydrous titanium (IV) oxide (CHTO): an arsenic (III) scavenger from natural water / B.R. Manna, M. Dasgupta, U.C. Ghosh // J. Water SRT. Aqua. - 2004. - V. 53 (7). - P. 483-495.
283. Bhat S.C. Synthetic hydrous titanium(IV) oxide (HTO): adsorptive removal of lead(III) from the contaminated industrial waste water / S.C. Bhat, S. Goswami , S. Palchaudhury, U.C. Ghosh // J. Ind. Chem. Soc. - 2005. - V.82 (7). - P. 632-636.
284. Debnath S. Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide / S. Debnath, U.C. Ghosh // J. Chem. Thermodyn. - 2008. - V. 40 (1). - P. 67-77.
285. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей. / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2009. – Т. 9, – №3. – С. 448–456.
286. Zhijun G. Sorption of Th(IV) ions onto TiO_2: Effects of contact time, ionic strength, thorium concentration and phosphate / G. Zhijun, N. Lijun, T. Zuyi // J. Radioanal. and Nuclear Chem. - 2005. - V. 266, N. 2. - P. 333-338.
287. Егоров Ю.В. Оксигидратные коллекторы в радиохимии // Радиохимия – 1967. - №3. - С.289-296.
288. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. – М.: Научный мир, 2009. - 328 с.
289. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. – М.: Атомиздат , 1975. - 198с.
290. Брагина М.И. ИК спектры поглощения сернокислых и солянокислых растворов титана(IV) / М.И. Брагина, Ю.Я. Бобыренко //Журн. неорг. химии. - 1972. - Т.17, №1. - С.117-123.

291. Леонтьев Е.А. Исследование структуры гелей двуокиси титана независимыми методами / Е.А. Леонтьев, В.М. Лукьянович, И.Е. Неймарк //Изв. АН СССР. – 1958. - №9. - С.1037-1044.
292. Бирюк Л.И. О процессе старения гидроокиси титана / Л.И. Бирюк, Я.Г. Горощенко, А.М. Калиниченко //Укр. хим. журн. – 1971. - Т.37, №10. - С.1063-1065.
293. Бирюк Л.И. Изменение строения и состава гидроокиси титана в зависимости от нагревания / Л.И. Бирюк, Я.Г. Горощенко, Э.Л. Хандрос, А.М. Калиниченко //Укр. хим. журн. – 1971. - Т.37, №12. - С.1221-1224.
294. Лимарь Т.Ф. О составе гидроокиси титана / Т.Ф. Лимарь, А.И. Савоськина, В.И. Андреева, В.В. Манк //Журн. неорг. химии. - 1969. - Т.14, №9. - С.2307-2312.
295. Бирюк Л.И. Исследование кислотности среды на процесс старения гидроокиси титана / Л.И. Бирюк, Я.Г. Горощенко //Журн. неорг. химии. – 1977 - Т.22, №3 - С.602-605.
296. Долматов Ю.Г. Определение химически связанных ОН групп в гидратированной двуокиси титана / Ю.Г. Долматов, Г.Л. Рогачевская //Журн. прикл. химии.. – 1973. - Т.46, №5. - С.964-967.
297. Weiser H.B. The state of colloidal systems of hydroxides / H.B. Weiser , W.O. Milligan //Chem. Rew. – 1939 - V.35, N.1 - P.15-21.
298. Primet M. Infrared study of the surface of titanium dioxide. I. Hydroxyl groups / M. Primet, P. Pichat, M-V. Mathieu //J. Phys. Chem. – 1971 - V.75, N9 - P.1216-1220.
299. Годнева М.М. Химия подгруппы титана / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов – СПб.: Наука, 2006. – 300с.
300. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. - Свердловск: Изд-во УПИ, 1988. – 196с.
301. Лучинский Г.П. Химия титана. - М: «Химия», 1971. – 470с.
302. Плетнев Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев, А.А. Ивакин, Д.Г. Клещев, Т.Г. Денисова, В.А.- Бурмистров. - М: Наука, 1986. - 160с.
303. Долматов Ю.Д. Минеральные пигменты /под ред. Шнейрен С.А. - Л.: Наука, 1970. - С.14.

304. Бондарь И.А. Изучение фазового перехода в TiO_2./ И.А. Бондарь, В.Б. Глушкова, П.А. Цейтлин //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. - Т.7, №7. - С.1183-1187.
305. Лыков Е.П. Кинетика мицеллообразования при гидролизе титанилсульфата в присутствии сульфата желез / Е.П. Лыков, Я.Г. Горощенко, М.А. Горникова // Хим. технология. - 1975. - № 4. - С.7.
306. Конотопчик К.У. // Исследования в области технологии двуокиси титана и железосодержащих пигментов / К.У. Конотопчик, И.П. Добровольский, Н.В. Типикина - М.: Изд-во НИИТЭХИМ, 1982. - С.3-14.
307. Беккерман Л.И. Влияние коагуляционной структуры гидроокиси Ti^{4+} на дисперсность TiO_2. / Л.И. Беккерман, З.А. Коншена // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. - Т.13, №.7. - С.1266-1269.
308. Беккерман Л.И. О взаимодействии аморфного гидроксидного соединения титана с серной кислотой / Л.И. Беккерман, Ю.Я. Бобыренко, А.И. Шейкман //Журн. прикл. химии.. – 1971. - Т.22, в.3. - С.602-606.
309. Добровольский И.П. Исследование влияния примесей на фазообразование и физико-химические свойства рутила / И.П. Добровольский, И.И. Калиниченко, В.П. Осачев //»Новое в технологии получения двуокиси титан». – Челябинск, 1976. -С.45-49.
310. Герасимова Л.Г. Поведение растворов сульфата титана(IV) в гидротермических условиях / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова //Журн. неорг. химии. – 2012. - Т.57, №3. - С.1-7
311. Белик В.В. Физическая и коллоидная химии / В.В. Белик, К.И. Киенская. - М.: Изд. центр «Академия», 2007. – 286с.
312. Герасимова Л.Г. Физико-химическое обоснование и разработка технологии диоксида титана и композиций на его основе из нетрадиционного сырья. Автореферат дисс…..док. техн. наук.- Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. – 38с.
313. Долматов Ю.Д. О росте частиц диоксида титана в процессе термического гидролиза / Ю.Д. Долматов, Ю.Я. Бобыренко, А.И. Шейнкман //Журн. прикл. химия. - 1967. - Т. 40, №4. -С.911-913.

314. Jolivet J.-P. Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry / J.-P. Jolivet, S. Cassaignon et al. // J. Sol-Gel Sci. Tech. -2008. - V. 46 (3). - P.299-305.
315. Амфлет Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188с.
316. Макарова Е.Д. К вопросу о строении и ионообменных свойствах гидроокиси титана / Е.Д. Макарова, Ф.А. Белинская // Ионный обмен и ионометрия. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. - С.3-16.
317. Ragai J. Ion-exchange and surface properties of titania gels from Ti(III) solutions / J. Ragai, S.I. Selim //J. Col. Interface Sci. – 1987 - V.115, N1. - P.139-146.
318. Bonzack J.P. Ion-exchange and surface properties of titania gels from Ti(IV) sulfate solutions //Colloid Interface Sci. – 1973. – V.44 (3). - P.430-442.
319. Clearfield A. Resent advances in metal phosphonate chemistry / A. Clearfield, G.H. Nancollas, R.K. Blessing // Ion exchange and solvent extraction. -1973 - V.5, N1. - P.110-120.
320. Шарыгин Л.М. Получение водных золей гидратированных окислов циркония, титана и олова электролизом их хлористых солей / Л.М. Шарыгин, А.П. Штин, С.Я. Третьяков и др. // Колл. журн. - 1981. - №.4. - С.812-816.
321. Шарыгин Л.М. Исследование образования золя гидратированной двуокиси титана при электролизе раствора четыреххлористого титана / Л.М. Шарыгин, Т.Г. Малых, Е.Н. Логунцев, А.П. Штин // Журн. прикл. химии. – 1980. - №6. -С.1277-1281.
322. Шарыгин Л.М. Получение сферогранулированного гидроксида циркония (IV) золь-гель методом //Журн. прикл. химии. – 2002. - Т.75, в.9. - С.1427-1430.
323. Sugimoto T. Formation mechanism of amorphous TiO2 in organic solvent. 1. Roles of ammonia / T. Sugimoto, T. Kojima // J. Phys. Chem. - 2008. - V.112. - P.18437-18444.
324. Eiden-Assmann S. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO2 particles / S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G. Maret // Chem. Mater. - 2004. - N.16 (1). - P.6-11.
325. Pal M. Size-controlled synthesis of spherical TiO_2 nanoparticles: morphology, crystallization, and phase transition / M. Pal, J.G. Serrano, P. Santian, U. Pal //J. Phys. Chem. C. - 2007. -V.111 (1). - P. 96-102.

326. Герасимова Л.Г. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова. – М.: ООО Изд-во ЛКМ-Пресс, 2011.- 88 с.
327. Маслова М. В. Синтез сорбента на основе гидратированного гидроксооксотитана // М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова, А. И. Князева //Журн. неорг. химии. - 2015 . - Т.60, №4. - С.1-7.
328. Sugimoto T. Formation mechanism of amorphous TiO_2 in organic solvent. 2. Kinetics of precipitation / T. Sugimoto, T. Kojima // J. Phys. Chem. - 2008. - V.112. - P.18760-18771.
329. Маслова М.В. К вопросу получения сорбента на основе гидратированного гидроксооксотитана титана / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, А.И. Князева. //Вестник МГТУ. – 2014. - Т.17, №1. - С 61-66.
330. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей. / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2009. – Т. 9, – №3. – С. 448–456.
331. Hisao Y. The collection of uranium from sea with hydrous metal oxide. Mechanism of uranium adsorption on hydrous titanium(IV) oxide // Y. Hisao, O. Yoshihro, N. Fumito, M. Toshifumi //Bull. Chem. Soc. Jap. – 1980. - V.53, N.1. - P.1-5.
332. Lewi H.W. Austauschadsorption von Kationen an $Ti0_2$ aq. / H.W. Lewi, E. Schiewer //Radiochem.Acta. – 1966. - V.9. - P.160-167.
333. Бреслер С.Е. Иониты на циркониевой основе / С.Е. Бреслер, Ю.Д. Синочкин, А.И. Егоров, Д.А. Перунов //Радиохимия. – 1959. - №5. - 507-515.
334. Kraus K.A. Anoin exchange studies. XIX. Anion exchange properties of hydrous zirconium oxide / K.A. Kraus, H.O. Phillips // J. Amer. Chem Soc. – 1956. – V.78. – P. 249-256.
335. Вольхин В.В. Сорбционные свойства гидратированной двуокиси титана и продуктов ее обезвоживания / В.В. Вольхин, С.А. Анорин //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. - Т.12, №8. - С.1415-1418.
336. Pathak S. S. Preparation of porous titania–silica microspheres for treatment of radioactive waste /S. S. Pathak, R. D. Bhanushali, I. C. Pius, S. K. Mukerjee. // J. Radioanal Nuclear chem.– 2013. - V. 295. - P.1641-1648.

337. Williams W.J. Separation of uranium from sea water by adsorbing colloid flotanion / W.J. Williams, A.N. Gillam //Analist. – 1978. -V.103. - P.91-95.
338. Печенюк, С.И. Использование значения pH точки нулевого заряда для характеристики свойств оксигидроксидов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 6. – С. 1029–1035.
339. Инцеди Я. Применение комплексонов в аналитической химии.- М.: Мир, 1979. - С.243.
340. Duri B.A. Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewater. //CRC Press, Florida, 1996. - 276p.
341. Rao G.P. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes / G.P. Rao, C. Lu, F. Su //Sep. Purif. Technol. – 2007. - V.58. - P.224-231.
342. Seco A. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems / A. Seco, P. Marzal, C. Gabaldon // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1997. - V.68. - P.23-30.
343. Ouki S.K. Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewaters / S.K. Ouki, R.D. Neufeld // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1997. – V.70. - P.3-8.
344. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 242с.
345. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. – М.: Наука, 1973. – 317с.
346. Lehmann M. Removal of meral ions dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials / M. Lehmann, A.I., Zouboulis K.A. Matis /Chemosphere. - 1999. - N6. - P.881-892.
347. Manna B.R. Crystalline hydrous titanium(IV) oxide (CHTO): an arsenic(III) scavenger from natural water / B.R. Manna, M. Dasgupta, U.C. Ghosh //J. Water SRT-Aqua. – 2004. – V.53. - P.483-495.
348. Bhat S.C. Pb(II) sorption performance of hydrated titanium(IV) oxide from aqueous solution / S.C. Bhat, S. Goswami, S. Palchaudhury, U.C. Ghosh //J. Ind. Chem. Soc. – 2005. – V.82. - P.632-636.
349. Engates K. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni to titanium dioxide nanoparticles:effect of particle size, solid concentration ans exhaustion / K. Engates, H. Shipley //Envir. Sci. Pollut. Res. – 2011. – V.18. - P.386-395.

350. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solid and liquids. Part I Solids /J. Amer. Chem. Soc. – 1916. – V.38. - P. 2221-2295.
351. Freundlich H.M.F. U ber die adsorption in losungen //Z. Phys. Chem. – 1906. – V.57. – P.385-470.
352. Кокотов Ю.А. Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы / Ю.А. Кокотов, П.П. Золотарев, Г.Э. Елькин. - Л.: «Химия», 1986. - 280 с.
353. Almufarij R. Removal of crystal violet dye from aqueous solutions onto date palm left without the sharp spines:adsorption and kinetic studies //J. Amer. Sci. – 2013. – V.9. - P.311-315
354. Ho Y.S. A comparison of chemosorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y.S. Ho, G. MacKay //Trans.Chem. – 1998. – V.78. - P.332-340.
355. Das B. Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies / B. Das, N.K. Mondal //Univ. J. Env. Res. Tech. – 2011 - V.1, N4 -P.515-530.
356. Ho Y.S. Pseudo-second order model for adsorption processes / Y.S. Ho, G. MacKay //Process Biochem. – 1999. – V.34. - P.451-465.
357. Rodrigues L.A. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by hydrous zirconium oxide / L.A. Rodrigues, L.J. Maschio, R.E. Silva //J. Hazard. Mater. – 2010. – V.173. - P.630-636.
358. Dawodu F.A. Application of kinetic rate equations on the removal of copper(II) ions by adsorption unto Aloji kaolinite clay mineral / F.A. Dawodu, G.K. Akpomie, I.C. Ogbu //Int. J. multidisciplinary Sci. Eng. – 2012. - V3, N10. - P.2045-2051.
359. Маслова М.В. Получение комплексного титано-алюминиевого материала из неконденционного сфенового концентрата / М.В. Маслова, Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова //Изв. вузов. Химия и химическая технология. -2006. - Т.49, №2. - С.63-66.
360. Герасимова Л.Г. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина // Хим. технология. - 2008. - №6. - С.241-245.
361. 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.

362. Герасимова Л.Г. Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых 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.
363. Герасимова Л.Г. Изучение взаимодействия сфена с соляной кислотой / Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя, Р.Ф. Охрименко //Хим. технология. – 2005. - №9. - С.26-28.
364. 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.674-680.
365. Локшин Э.П. О переработке сфенового концентрата / Э.П. Локшин, Т.А. Седнева, В.Т. Калинников //Хим. технология. – 2008. - №1. - С.30-36.
366. Брусиловский А.М. Получение двуокиси титана из титаномагнетитовых и сфеновых пород и применение соединений титана в промышленности //Хибинские редкие элементы и пирротины. - Л.: Госхимтехиздат, 1933. - Т.5.- С.131-139.
367. Калинкин А.М. Влияние механической активации сфена на его реакционную способность / А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина, Т.Н. Васильева //Колл. журн. – 2004. - №2. - С.190-197.
368. Локшин Э.П. Получение титансодержащих сернокислых растворов / Э.П. Локшин, Т.А. Седнева, И.А. Тихомирова //Журн. прикл. химии. – 2004. -Т.77, в.7. - С.1057-1065.
369. Иваненко В.И. Получение титанофосфатных сорбентов из продуктов переработки сфенового концентрата и исследование их свойств / В.И. Иваненко, Э.П. Локшин, В.В. Владимирова, Х.Б. Авсарагов //Журн. прикл. химии. – 2005. - Т.78, №1. - С.66-72.
370. 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.
371. Kalinowskia B.E. Kinetics of muscovite, phlogopite and biotite dissolution and alteration at pH 1 to 4, room temperature / B.E. Kalinowski, P. Schweda. //Geochemica et Cosmochimica Acta. - 1996. - V.60, N 3. - P.367-385.
372. Zachariasen W.H. The crystal structure of titanite. //Min. Petr. Acta. -1968. - V.14. - P.36-41.

373. Speers J.A. The crystal structure of synthetic titanite, $CaTiSiO_4$, and domian textures of natural titanites / J.A. Speers, G.V. Gibbs. // Amer. Mineralogist. – 1976. – V.61 (3-4). – P. 238-248.
374. Furrer G. The coordination chemistry of weathering: I Dissolution kinetics of Al_2O_3 and BeO / G. Furrer and W.Stumm. //Geochim. Cosmochim. Acta. - 1986. -T.50. - C.1847-1860.
375. Kalinkin A.M. Mechanical activation of natural titanite and its influence on the mineral decomposition/ A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, V.N. Makarov. // Int. J. Miner. Process. – 2003. – V.69 (1-4). – P. 143-155.
376. Andersen A.M.K. Structural aspects of the dehydration and dehydroxylation of ɣ-Titanium Phosphate, ɣ-$Ti(PO_4)(H_2PO_4)\cdot 2H_2O$ / A.M.K. Andersen, P. Norby. // Inorg. Chem. – 1998. – V.37 (17). – P.4313-4320.
377. Nakayama H. Structural study of phosphate groups in layered metal phosphates by high-resolution solid-state ^{31}P NMR spectroscopy /H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura et al. // J. Mater. Chem. – 1997. – V.7. – P.1063-1066.
378. Andersen A.M.K. Determination of formation regions of titanium phosphates; determination of the crystal structure of β-titanium phosphate, $Ti(PO_4)(H_2PO_4)$, from neutron powder data / A.M.K. Andersen, P. Norby, T. Vogt // J. Solid State Chem. - 1998. – V.140 (2). – P. 266-271.
379. Hartman J. S. A ^{29}Si magic angle spinning NMR and DTA study of thermal crystallization of sphene and zircon gels / J. S. Hartman, R. L. Millard, E. R. Vance. //J. Mater. Sci. – 1990. – V.25 (6). – P. 2785-2790.
380. Mackenzie K. J. D. Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials /K. J. D. Mackenzie, M. E. Smith. - Pergamon, Amsterdam, 2002. - 437p
381. Nightingale E. R. Viscosity of aqueous sodium perchlorate solutions // J. Phys. Chem. - 1959. – V.63 (5). – P. 742-743.
382. Bortun I. Synthesis, characterization, and ion exchange behavior of a framework potassium titanium trisilicate $K_2TiSi_3O_9\cdot H_2O$ and its protonated phases /I. Bortun, L.N. Bortun, D.M. Poojary, O. Xiang, A. Clearfield //Chem. Mater. – 2000. – V.12 (2). – P. 294-305.
383. 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 Chemistry. - 2008. – V.181. - P.3357-3365.

384. Маслова М.В. Изучение состава твердых фаз, выделенных под воздействием фосфорной кислоты / Маслова М.В., Герасимова Л.Г. //Журн. прикл. химии. - 2006. - Т.79, №10. - С.1585-1590.
385. Позин М. Технология неорганических удобрений. – М., Химия, 1965. - 432 с.
386. Временный технологический регламент «Получение титанового дубителя при сернокислотной переработке сфенового концентрата // Фонды ИХТРЭМС №984.-2012.- 27с.

П Р И Л О Ж Е Н И Я

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

АКТ

ИСПЫТАНИЙ ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТИТАНИЛФОСФАТА

В период с 12.12.2005 г. по 01.03.2006 г. проведены испытания сорбента для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с повышенным солесодержанием, накопленных на базе Северного флота.

ИХТРЭМС КНЦ РАН передал НПП «Экоатом» партию сорбента в количестве 30 кг и технологическую инструкцию на проведение работ по очистке ЖРО. Очищаемый раствор имел следующий состав:

объемная активность - 1,7 10^5 Бк/л

солесодержание - 7,3 г/л

pH - 6,3

Сорбент был использован в качестве фильтрующего материала патронного фильтра стадии очистки ЖРО от изотопов Sr^{90}. Эта стадия в технологической схеме очистки следует после стадии удаления изотопов цезия, что позволяет повысить эффективность дезактивации растворов. При проведении испытаний загрузка одного фильтра составляла 12 л. Скорость пропускания раствора 14 л/час. В ходе проведения испытаний было очищено 28 $м^3$ ЖРО, при этом сорбент обеспечивал коэффициент очистки от изотопов Sr^{90} на уровне $К_{оч}$= 1000 - 1500. После очистки 28 $м^3$ ЖРО $К_{04}$ снизился до 10 - 15. Полный ресурс сорбента в данных условиях не определялся. Отмечено значительное увеличение объема загрузки в результате набухания при контакте с солевыми ЖРО.

Испытания показали, что данный сорбент имеет удовлетворительные характеристики и может использоваться для очистки жидких радиоактивных отходов с высоким солесодержанием.

Генеральный директор НПП «Экоатом» Е.В.Шашина

Зам.ген. директора НПП «Экоатом» Ю.А.Сдержиков

Копия верна

Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Федеральное агентство по образованию

ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор СПГТИ по НИЧ

_____ А.А.Малыгин

«16» сентября 2006 г.

ОТЧЕТ

о научно-технической работе

по теме

Испытание системы непрерывного ионного обмена для выведения катионов солей жесткости из малосолевых ЖРО ВМФ РФ с целью повышения эффективности очистки ионообменными материалами

Зав. кафедрой, профессор, д.х.н. _____ А.Ф.Нечаев

Научный руководитель,
ст. науч.сотр, к.х.н. _____ А.С.Чугунов

Санкт-Петербург

2006

Копия верна

Подпись

раскачки емкостей и значимых удельных активностей по радионуклидам $^{134,137}Cs$ для малогабаритных систем наиболее приемлемым представляется использование комбинированных систем «непрерывный мембранный ионный обмен – селективный ионный обмен на гранульных материалах»

Именно по этой причине мы и рассматриваем системы мембранного непрерывного ионного обмена в первую очередь как ***вспомогательные***, обеспечивающие оптимальные условия ионообменной очистки ЖРО.

Основную нагрузку в процессах глубокой дезактивации ЖРО несут ***ионообменные системы с гранульной загрузкой***.

Для малогабаритных транспортируемых установок «нормализация» состава должна осуществляться по ходу процесса. Это означает, что процесс ионообменной очистки начинается непосредственно с момента запуска системы. Поэтому нами были смоделированы все стадии именно такого режима эксплуатации установки.

В отличие от систем водоподготовки, иониты в процессах переработки РАО могут быть использованы только однократно. Это означает, что стоимость используемых материалов должна быть минимизирована на приемлемом уровне. Поэтому, в качестве перспективной фильтрующей загрузки рассматривался монофункциональный неорганический катионит на основе фосфата титана, разработанный в институте минерального сырья Кольского филиала АН РФ. В отличие от ионитов серии «Термоксид», для его производства используются ***промышленные отходы***, что не может положительно сказаться на стоимости этого материала. Иониты использовались в форме товарной поставки - в натриевой форме.

Средняя нагрузка на фильтр составляла 5 ($м^3$ ЖРО)/(($м^3$ ионита)* час), так как ранее нами было установлено, что такое значение позволяет обеспечить достаточно высокие параметры очистки раствора

На рисунке 4 приведены данные по динамике контролируемых показателей технологического раствора в питательном баке и фильтрата в режиме одновременной работы аппаратов непрерывного ионного обмена и ионообменного фильтра.

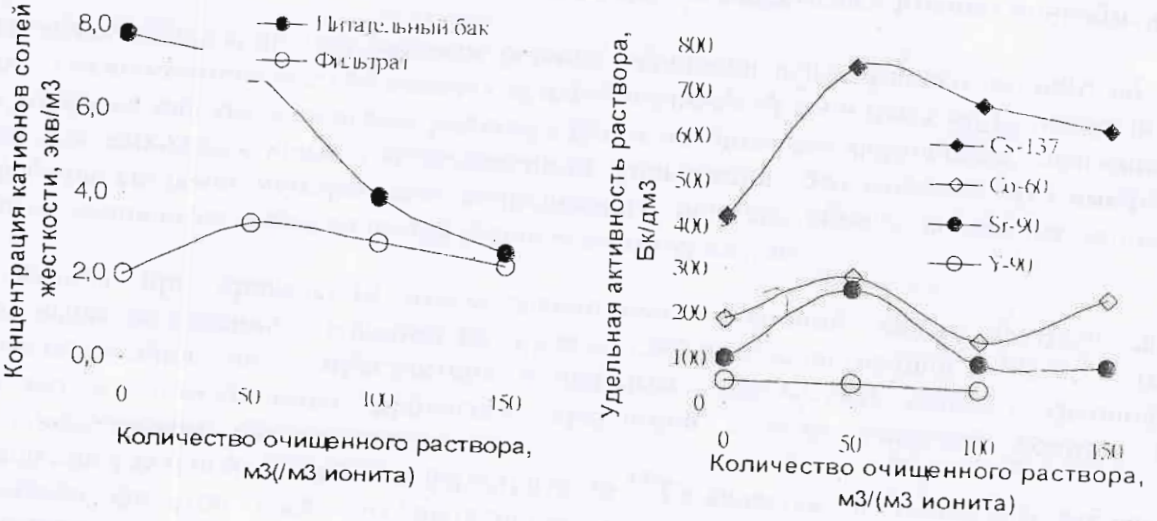


Рис. 4. Изменение показателей фильтрата в процессе ионирования с одновременным удалением из технологического раствора катионов солей жесткости непрерывным ионным обменом.
ЖРО из танка №5.

Полученные данные показывают, что в переходном режиме рабочая аппарата непрерывного ионного обмена наблюдалось нормальное поведение ионита, характерное

Копия верна
Подпись

протекания режима частичного обессоливания. То есть максимальная очистка раствора происходит в момент запуска, а по мере заработки групп происходит повышение концентрации катионов солей жесткости и удельной активности фильтрата.

Ранее в лабораторных условиях было установлено, что эти иониты обеспечивают эффективное удаление катионов солей жесткости в течении достаточно длительного времени работы только при концентрации не выше 2 мэк/дм^3. Такое поведение ионита, по-видимому, обусловлено его микропористой структурой, при которой реализуется преимущественно внутридиффузионная кинетика процесса. Лимитирующая стадия отвода сорбированного иона с поверхности в глубь гранулы при относительно высоких концентрациях извлекаемых ионов приводит к быстрому заполнению расположенных на внешней поверхности фильтрующей загрузки обменных групп и снижению эффективности работы как по катионам солей жесткости, так и по радионуклидам ^{90}Sr, что и наблюдалось в переходных режимах работы системы непрерывного ионного обмена.

После выхода аппаратов непрерывного ионного обмена на рабочий режим значения коэффициентов очистки превышало 100, а удельная активность фильтрата по радионуклидам ^{90}Sr-^{90}Y была близка к пределу определения использованной радиометрической аппаратуры.

Это обусловлено тем, что по мере снижения концентрации катионов щелочноземельных металлов в питательном растворе, обусловленном их выведением в принимающий раствор, скорости процессов диффузионного переноса из ядра потока и с поверхности гранулы сближаются, что и приводит к возрастанию эффективности работы загрузки, выражающейся в снижении удельной активности фильтрата. Кроме того, снижение концентрации катионов солей жесткости приводит к повышению сродства ионита к ионам ^{90}Sr, так как такого рода иониты проявляют большую ***термодинамическую*** селективность к ионам с большим кристаллографическим радиусом.

Выведение радионуклидов ^{90}Sr-^{90}Y в процессе подготовки технологического раствора на установке непрерывного ионного обмена позволило получить удельную активность раствора 1400 Бк/дм^3 по ^{90}Sr и 400 Бк/дм^3 по ^{90}Y в минимальном значении на момент окончания проведения испытаний. Средний коэффициент очистки ЖРО от этих радионуклидов не превышал 3.0. То есть глубокая дезактивация раствора обеспечивалась именно ионообменной загрузкой.

В процессе испытаний при рабочем режиме установки непрерывного ионного обмена наблюдалось ***систематическое*** снижение удельной активности фильтрата по радионуклидам ^{90}Sr-^{90}Y, в то время как по остальным радионуклидам наблюдалась нормальная зависимость, характерная для выходных кривых ионообменной фильтрации. Это означает, что именно в процессе работы системы мембранного непрерывного ионного обмена создаются условия, благоприятствующие выведению радионуклидов этим материалом.

Полученные при проведении демонстрационных испытаний данные подтверждают высказанное выше положение о влиянии на процесс глубокой дезактивации ЖРО не только общего солесодержания, но и присутствия в значимых количествах ионов с групповой селективностью в ионообменных процессах, сравнимой с селективностью ионитов по отношению к выделяемому радионуклиду.

Повышение удельной активности фильтрата по ^{137}Cs является закономерным, так как в процессе работы фильтра идет его вытеснение с ионогенных групп находящимися в макроколичествах катионами. Именно этот факт является дополнительным аргументом, подтверждающим перспективность использования систем непрерывного ионного обмена для предподготовки ЖРО. Сам факт получения фильтрата с нормативной удельной активностью по радионуклидам ^{137}Cs на катионитах с неселективными к этому иону группами показывает, что при правильной организации систем очистки возможно использование для глубокой дезактивации «традиционных», а, следовательно, более дешевых материалов. Вопрос о целесообразности такого подхода в рамках данной работы не рассматривался.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Утверждаю
Директор ФГУП «Атомфлот»
Ипполитов В.А.
«...» июня 2007г.

АКТ
испытаний титано-фосфатного сорбента для очистки жидких радиоактивных отходов

В период с февраля по июнь 2007 года проведены испытания по очистке ЖРО ионообменным материалом, технология получения которого разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Предложенный к испытаниям сорбент представляет собой гранулированный фосфат титана, размер зерен 0,2 – 0,4 мм.

Испытания проводились в динамических условиях на модельных сточных водах, имитирующих дезактивирующие растворы (солевые, фоновый раствор хлорид натрия) и воды бассейнов хранения отработанного ядерного топлива (низкосолевые). Состав растворов представлен в таблице 1.

Показатели	Солевые растворы	Малосолевые растворы
Сухой остаток, г/л	3,4	0,4-0,5
Содержание оксалат иона, г/л	0,1	
Трилон Б, мг/л	80	
ПАВ анионоактивные в пересчете на додецилсульфонат, мг/л	4,5	
pH	8,3-8,8	8,4
Изотопный состав :		
Cs_{137}, кБк/кг средний	12	11
Sr_{90}, кБк/кг средний	4	4

Скорость пропускания раствора составляла 3-5 кол.об/час. Измерения активности фильтрата после сорбции для цезия-137 проводились гаммаспектрометрическим методом на анализаторе с полупроводниковым детектором, а стронция-90 – радиохимическим определением с радиометрическим окончанием.

Копия верна
Подпись

В результате проведения испытаний было очищено 12000 колоночных объемов для стронция-90 и 1500 колоночных объемов для цезия-137 на малосолевой воде. При проведении испытаний на солевых растворах было очищено 10000 колоночных объемов ЖРО, полная обменная емкость сорбента достигнута не была.

Коэффициенты очистки солевых растворов от стронция-90 составили 200 при очистке до 4000 колоночных объемов и 40 до 10000 колоночных объемов. Средний коэффициент очистки за одну ступень составил 60.

При очистке малосолевых растворов получены следующие коэффициенты очистки: для стронция-90 - 300 при очистке до 7000 колоночных объемов и 60 до 11000 колоночных объемов. Средний коэффициент очистки за одну ступень составил 80.

В процессе сорбционной очистки отмечена десорбция цезия-137 через 1000 колоночных объемов преимущественно на солевых растворах.

Видимого разрушения сорбента и повышения гидравлического сопротивления материала при проведении испытаний отмечено не было.

Испытания показали удовлетворительную степень очистки имитационных растворов, что позволяет прогнозировать эффективность использования фосфата титана в системе переработки ЖРО ФГУП «Атомфлот».

От ФГУП "Атомфлот"
Начальник лаборатории радиохимии ОЯиРБ Вариков С.А

От ИХТРЭМС КНЦ РАН
старший научный сотрудник, к.т.н. Маслова М.В.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Атомфлот»

«_____»_____200 г. №_____

Утверждаю
Зам. генерального директора-
Главный инженер ФГУП
«Атомфлот»
Кашка М.М.

АКТ

лабораторных испытаний опытно-промышленной партии
титанофосфатного сорбента для очистки ЖРО

В июле-сентябре 2008г проведены испытания образца титанофосфатного сорбента, наработанного на опытно-промышленной установке ОАО «Апатит» в соответствии с договором о намерениях между ОАО «Апатит» и ФГУП «Атомфлот» от 06.04.07. Опытная партия сорбента составляла 650 кг и сопровождалась сертификатом качества. Показатели свойств сорбента по сертификату приведены ниже.

№ п/п	Наименование	Норма
1.	Внешний вид	Гранулы светло-серого цвета
2.	Размер гранул, мм	0.5-3.0
3.	Насыпная плотность, г/см^3	0.6-0.8
4.	Величина pH фильтрата ТФС в Na-форме	5.0 -6.5
5.	Полная обменная ёмкость по иону Na, мг-экв/г, не менее	2,5

Испытания проводились с использованием средней пробы, отобранной из опытной партии, величина pH фильтрата сорбента составляла 6,5.

Для работы проба сорбента была подготовлена по методике, используемой на предприятии. Очистка ЖРО (дренажные контурные воды судов АТО) проводилась в сорбционной колонке ёмкостью 25 мл. Загрузка сорбента составляла 5 мл, скорость пропускания раствора – 20 кол.

Копия верна
Подпись

Адрес: Россия, 183017, Мурманск-17
тел.: (8152) 55-33-55, факс: (8152) 55-33-00
E-mail: general@rosatomflot.ru

об/ч.

Измерение радиоактивности фильтрата после сорбции для Cs^{137} проводили гаммаспектрометрическим методом на анализаторе с полупроводникомым детектором, Sr радиохимическим определением с радиометрическим окончанием.

В ходе испытаний было переработано 10 л (2000 кол. об) раствора с pH 7 солесодержанием 2 г /л и удельной радиоактивностью по Cs^{137}- 1.8×10^3Бк/кг , по Sr 3.9×10^3Бк/кг.

Коэффициенты очистки от радиоизотопов цезия и стронция составили 353 и 1 соответственно. В ходе испытаний полная обменная емкость по названным радионуклид достигнута не была. Сорбционный материал показал высокую химическую и физическу стойкость.

Удовлетворительные характеристики титанофосфатного сорбента при проведен лабораторных испытаний по очистке реальных ЖРО позволяют рекомендовать его в качест сорбционного материала при проведении испытаний в опытно-промышленном масштабе.

От ФГУП «Атомфлот»
Инженер-технолог участка по обращению с РАО Бакланова И.В.

От ИХТРЭМС КНЦ РАН
Старший научный сотрудник Маслова М.В.

Копия верна
Подпись

Адрес: Россия, 183017, Мурманск-17
тел.: (8152) 48-77-11, факс: (8152) 48-77-03, 55-33-00
E-mail: rtpatomflot@mail.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Атомфлот»

«____»_____200 г. №_____

на №_____ от «____»_____200 г.

«Утверждаю»
Начальник СРБиЭК
……Пастухов А.Н.
«…..»……2009г.

АКТ
испытаний опытно-промышленной партии титано-фосфатного сорбента для очистки жидких радиоактивных отходов

В лаборатории радиохимии СРБиЭК ФГУП «Атомфлот» проведены испытания пробы сорбента, полученного в опытно-промышленных условиях на ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит» по технологическому регламенту, разработанному в лаборатории 21 ИТРЭМС КНЦ РАН.

Средняя проба сорбента представляет собой гранулированный фосфат титана, размер зерен 0,2 – 0,4 мм.

Испытания проводились в динамических условиях на модельных сточных водах, имитирующих дезактивирующие растворы (солевые, фоновый раствор хлорид натрия) и воды бассейнов хранения отработанных топливных компонентов (низкосолевые). Состав растворов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Показатели	Солевые растворы	Малосолевые растворы
Сухой остаток, г/л	4,0	0,4-0,5
Содержание оксалат иона, г/л	0,1	
Трилон Б, мг/л	100	
ПАВ анионоактивные в пересчете на додецилсульфонат, мг/л	5,0	
pH	8,2-9,3	8,1
Изотопный состав :		
Cs_{137}, кБк/кг средний	15	15
Sr_{90}, кБк/кг средний	4	4

Скорость пропускания раствора составляла 3-5 кол.об/час. Измерения активности фильтрата после сорбции для цезия-137 проводились гамма-спектрометрическим методом на анализаторе с полупроводниковым детектором, а стронция-90 – радиохимическим определением с радиометрическим окончанием.

Адрес: Россия, 183017, Мурманск-17
тел.: (8152) 55-33-55, факс: (8152) 55-33-00
E-mail: general@rosatomflot.ru

Копия верна
Подпись

В процессе испытаний было очищено по 8000 колоночных объемов растворов. Коэффициенты очистки солевых растворов от стронция-90 составили ~200, при очистке малосолевых растворов коэффициенты очистки: для стронция-90 - 250.

Была проверена возможность использования титано-фосфатного сорбента при очистке реальных растворов, представляющих собой сбросные воды спецпрачечной и реальные дезактивирующие растворы. Отличительной особенностью данных растворов является повышенное содержание механических взвесей, склонных к образованию комплексных, псевдоколлоидных и коллоидных растворов, что вызывает серьезные трудности при утилизации ЖРО.

Состав реальных растворов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Показатели	Воды спецпрачечной	Дезактивирующие растворы
Сухой остаток, г/л	1.2	0,6
Перманганатная окисляемость, мг O_2/л	14	9.5
ПАВ анионоактивные в пересчете на додецилсульфонат, мг/л	4.5	0,1
pH	9.2	7.6
Изотопный состав :		
Cs_{137}, кБк/кг средний	11	15
Sr_{90}, кБк/кг средний	10	4

Испытываемый сорбент показал удовлетворительные результаты при очистке таких сложных по составу растворов. Коэффициент очистки за одну ступень по Sr-90 составил: для вод спецпрачечной 100-200, для дезрастворов до 100.

Таким образом, опытно-промышленная партия сорбента показала положительные результаты для очистки вод различного состава от радионуклида Sr-90, что позволяет прогнозировать его успешное применение для утилизации ЖРО в системе ФГУП «Атомфлот».

На сегодняшний день с учетом воды, поступающей на переработку, годовая потребность в данном сорбенте составляет не менее 500 кг.

От ФГУП "Атомфлот"
Начальник лаборатории радиохимии СРБиЭК — Вариков С.А

От ИХТРЭМС КНЦ РАН
старший научный сотрудник, к.т.н. — Маслова М.В.

Копия верна
Подпись

Адрес: Россия, 183017, Мурманск-17
тел.: (8152) 48-77-11, факс: (8152) 48-77-03, 55-33-00
E-mail: rtpatomflot@mail.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Директору Института химии Кольского
научного центра РАН
Академику РАН Калинникову В.Т.

Заключение

о проведении испытаний опытного образца неорганического фосфорнокислотного катионита на основе фосфата титана

Представленный образец разработанного Институте химии Кольского научного центра РАН фосфорнокислотного катионита использовался при проведении демонстрационных испытаний комплексной технологий переработки радиоактивных концентратов Ленинградской АЭС.

Радиоактивные концентраты, находящиеся на спецхранении в КПО Ленинградской АЭС представляют собой концентрированные растворы с солесодержанием 350 г/дм^3, основу которого составляет нитрат натрия. Отличительной особенностью этих растворов является достаточно высокая концентрация ортофосфат- и полифосфат-ионов и ионов никеля.

Прямая очистка такого рода отходов с использованием классических сильнодиссоциирующих ионитов типа сульфокатионитов оказалась нереализуемой как из-за высокого солевого фона, являющегося, по сути, регенерационным раствором, так и комплексообразующих свойств ортофосфат- и полифосфат-ионов, образующих с ионами переходных металлов достаточно устойчивые комплексные соединения нейтрального и анионного типов.

Для обеспечения глубокой очистки ЖРО от радионуклидов ^{54}Мп и ^{60}Со необходимой стадией являлось выведение из технологических растворов ионов переходных металлов, в первую очередь - изоморфных с кобальтом ионов никеля. Это требование было обусловлено, в первую очередь, более высокой селективностью практически всех существующих ионитов к ионам последнего, снижающих эффективность выведения радионуклидов на ионитах, предназначавшихся для глубокой дезактивации растворов.

Установка предфильтра с загрузкой фосфорнокислотным катионитом, разработанным в Институте химии Кольского научного центра РАН, обеспечило получение на выходе установки фильтрата требуемого качества с удельной активностью раствора по^{60}Со $1*10^{-9}$ Кюри/дм^3.

В результате проведение испытаний было установлено, что при стартовой концентрации по ионам никеля 40 мг/дм^3 и удельной нагрузке 10 м^3/(м^3 ионита*час) ресурс работы ионита превосходит 100-200 объемов загрузки фильтра, что является практически приемлемой величиной. При этом, коэффициент очистки раствора от радионуклидов ^{60}Со составлял 10-50. Отключение фильтра производилось не из-за проскока извлекаемого иона, а вследствие резкого возрастания мощности дозы ионизирующего излучения на поверхности.

Единственным отмеченным недостатком, который не позволяет в настоящее время рекомендовать рассматриваемый ионит к использованию в системах спецводоочистки, является малый размер гранул, обуславливающий высокое гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. Кроме того, этот факт создает определенные трудности в организации нижних дренажно-распределительных устройств, которые должны обеспечивать гарантированную фиксацию фильтрующей загрузки.

При успешном решении проблемы гранулирования данный материал может рассматриваться как перспективный для решения природоохранных задач.

Ст.н.с. кафедры инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии СпбГТИ, к.х.н. Чугунов А.С.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

КАФЕДРА ИНЖЕНЕРНОЙ РАДИОЭКОЛОГИИ И РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Россия 198013
Санкт-Петербург
Московский проспект, 26

Телефон/факс: 7-(812) 315-1036
Факс: 7-(812) 110-6285, 315-1036
E-mail: nepro@tu.spb.ru

Уч.№ 12 «16» декабря 2005г.

Директору ИХТРЭМС
академику РАН В.Т. Калинникову

[О проведении испытаний ионита]

Заключение

о проведении испытаний модифицированного ионита на основе титанилфосфата

В период с июня по декабрь 2005 г на кафедре «Инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии» Санкт-Петербургского государственного технологического института были проведены испытания образца ионита, технология получения которого разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Данный ионит был установлен в качестве фильтрующей загрузки фильтра-гарантера демонстрационной установки по безгеагентному методу получения высокочистой воды методом непрерывного ионного обмена для удаления продуктов коррозии мало изнашиваемых анодов. Основными продуктами коррозии, поступающими в очищаемую воду, являются катионы никеля и хрома с общей концентрацией до 3 мг/л.

К настоящему времени через фильтр-гарантер пропущено 1850 ($м^3$ очищаемой воды)/($м^3$ ионита). Снижение производительности фильтра не отмечено. Концентрация металлов в фильтрате не превышает допустимые нормы, что свидетельствует о высокой емкости ионита по дисперсным продуктам коррозии.

Данный ионит может быть рекомендован для использования в системах водоочистки и водоподготовки.

Зав кафедрой ИРРТ
СПбГТИ, д.х.н.,профессор, Нечаев А.Ф.

Ст.н.с., к.х.н Чугунов А.С.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Директору Института химии Кольского
научного центра РАН
Академику РАН Калинникову В.Т.

Заключение

о проведении испытаний опытных образцов неорганических фосфорнокислотных катионитов на основе фосфата титана

Представленные образцы разработанных Институте химии Кольского научного центра РАН фосфорнокислотных катионитов использовались при отработке режимов комплексной технологий переработки радиоактивных концентратов Ленинградской АЭС очистки сточных вод завода художественных красок СПб.

Радиоактивные концентраты, находящиеся на спецхранении в КПО Ленинградской АЭС представляют собой концентрированные растворы с солесодержанием 350 г/дм^3, основу которого составляет нитрат натрия. Отличительной особенностью этих растворов является достаточно высокая концентрация ортофосфат- и полифосфат-ионов и ионов никеля.

Для обеспечения глубокой очистки ЖРО от радионуклидов ^{54}Мп и ^{60}Со необходимой стадией являлось выведение из технологических растворов ионов переходных металлов, в первую очередь - изоморфных с кобальтом ионов никеля, находящихся в макроколичествах по отношению к радионуклидам и в значительной степени снижающих эффективность дезактивации ЖРО.. Это требование было обусловлено, в первую очередь, более высокой селективностью практически всех существующих ионитов к ионам последнего, снижающих эффективность выведения радионуклидов на ионитах, предназначавшихся для глубокой дезактивации растворов.

Установка предфильтра с загрузкой разработанным в Институте химии Кольского научного центра РАН фосфорнокислотными катионитами, обеспечило получение на выходе установки фильтрата требуемого качества с удельной активностью раствора по $\leq^{60}$Со $1*10^{-9}$ Кюри/дм^3.

В результате проведение испытаний было установлено, что при стартовой концентрации по ионам никеля 40 мг/дм^3 и солесодержании раствора 100 г/дм^3 по основным компонентам ЖРО и удельной нагрузке 10 м^3/(м^3 ионита*час) ресурс работы ионита по ионным формам никеля превосходит 1000 объемов загрузки фильтра, что является практически приемлемой величиной. Отмечено, что регенерация ионита от ионов никеля может быть проведена даже находящимися на хранении собственно кубовыми остатками.

Сточные воды завода художественных красок представляли собой нейтральные растворы с солесодержанием до 5 г/дм^3, определяемым в первую очередь содой. основными подлежащими удалению примесями являлись ионы кадмия, кобальта, цинка.

Использование представленных образцов фосфорнокислотных неорганических ионитов в составе разрабатываемой нами установки по очистке сточных вод от поливалентных металлов позволило обеспечить получение стоков с нормативно-допустимыми к сбросу в рыбохозяйственные водоемы концентрациями всех ионов металлов.

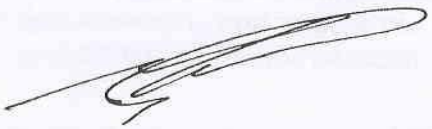
При проведении испытаний во всех случаях было отметено наличие ярко выраженных хроматографических зон для соответствующих металлов. Этот факт указывает на перспективность использования порошковых катионитов этого типа в процессах разделения и очистки ионов цветных металлов.

Единственным отмеченным недостатком, который не позволяет в настоящее время рекомендовать представленные иониты использованию в системах спецводоочистки, является малая механическая устойчивость гранулированных образцов и малый размер гранул

Копия верна
Подпись

порошковых ионитов, обуславливающий высокое гидравлическое сопротивление фильтрующего слоя. При проведении лабораторно-демонстрационных исследований недостатки порошковых образцов были преодолены за счет использования радиальных .фильтров, показавших свою высокую эффективность.

Так как представленные образцы являются неорганическими материалами, обладающими достаточно высокой термостойкостью, представляется целесообразным отработать технологию изготовления плоских или трубчатых микропористых фильтроэлементов по достаточно хорошо отработанной технологии изготовления керамических изделий.

Ст.н.с. кафедры инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии СпбГТИ, к.х.н.  Чугунов А.С.



ПРИЛОЖЕНИЕ 9

ИРРТ
Кафедра инженерной радиоэкологии
и радиохимической технологии
Санкт-Петербургского Государственного
Технологического Института

Россия 190013
Санкт-Петербург
Московский пр., 26

Тел./факс 7-(812) 315-1036
irrt@mail.ru
www.errt.ru

Уч. № _____ 22 ноября 2011 г.

Директору ИХТРЭМС КНЦ РАН
академику РАН В.Т. Калинникову

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
О ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОФОСФАТНОГО СОРБЕНТА В РЕЖИМЕ ГИПЕРФИЛЬТРАЦИИ

Представленные опытно-промышленные образцы, наработанные на ОАО «Апатит», использовались в качестве фильтрующей загрузки в гиперфильтрационных системах на установке, имитирующей реальный технологический процесс очистки ЖРО.

В общем случае минимизация образующихся в системах очистки ЖРО и подлежащих «вечной» изоляции вторичных радиоактивных отходов достигается:

- поддержанием в течение длительного времени, достаточного для исчерпания ресурса работы сорбентов специального назначения, ***микрохимического*** состава, исключающего возможность возникновения условий для залпового сброса сорбированных радионуклидов;
- обеспечением работоспособности гиперфильтрационных аппаратов, выполняющих функции фильтр-гарантеров, основной задачей которых является безусловное выполнение требований всех экологических нормативов, предъявляемых к отводимым в открытую гидрографическую сеть водным потокам.

Как показывает накопленный нами опыт, естественным препятствием для организации высокоэффективных систем дезактивации растворов, основанных на сорбционных методах, является присутствие в ЖРО неконтролируемых примесей ионов цветных металлов, в первую очередь железа(III), хрома(III), никеля(II), меди(II), цинка(II), предварительное выделение которых из дезактивируемых растворов позволяет достигать необходимых степеней очистки как по радионуклидами, так и по химическим компонентам, вывод которых в окружающую среду ограничен действующим законодательством. Обеспечение этих условий представляет собой не менее сложную инженерную задачу, чем собственно дезактивация водных потоков.

Единственным методом удаления компонентов, концентрация которых находится на уровне предела определения современными методами, являются сорбционные методы с использованием высокоселективных материалов. В этом плане наибольший интерес представляют фосфорнокислотные катиониты, обладающие специфичностью к ионам 3d-металлов. Промышленное производство такого рода ионообменных смол практически свернуто, что выдвигает на первый план синтетические иониты на минеральной основе, в первую очередь – имеющие реальную базу для серийного производства. Именно это обстоятельство, позволяющее разрабатывать тиражируемые технологии, представляется основным достоинством представленных на испытание гранулированного и порошкового образцов сорбентов.

Копия верна
Подпись

Исп. Чугунов А.С., 28-70, (812) 315-1036

Основной целью испытаний являлась оценка эксплуатационных и ***защитных*** свойств по ионам ***цветных металлов*** промышленных образцов сорбентов, представленных в виде мелкодисперсного и гранулированного материалов.

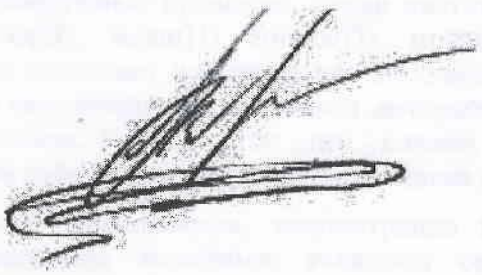
Испытания проводились в динамических условиях на установке, имитирующей реальных технологических процесс. Фильтры с ионитами устанавливались на линии циркуляции концентрата гиперфильтрационных аппаратов.

В результате испытаний установлено, что

1. Гидравлические характеристики гранулированного сорбента практически не отличаются от аналогичных свойств традиционных фильтрующих загрузок систем очистки ЖРО, что позволяет использовать для организации процессов уже существующие образцы ионообменного и насосного оборудования. Гидравлическое сопротивление мелкодисперсного образца значительно выше и резко возрастает с увеличением удельной нагрузки на слой сорбента. Такие образцы могут использоваться в первую очередь в сорбционно-мембранных технологиях с гиперфильтрационными аппаратами. Рабочее давление в таких системах лежит в диапазоне 5-10МПа, что и позволяет использовать загруженные мелкодисперсным сорбентом фильтры даже в качестве дроссельных элементов, не увеличивая энергопотребление системы в целом.
2. Гранулированный образец обеспечивает эффективную очистку воды от ионов поливалентных металлов с солесодержанием 1-3 г/дм^3 при удельной нагрузке на фильтр 15м^3/(м^2·час). При больших нагрузках наблюдался динамический проскок до 5-8% от исходной концентрации ионов. Для мелкодисперсного образца этот предел не определен, так как он находился за пределом возможности используемой аппаратуры.
3. При практически приемлемой для переработки ЖРО скорости потока 10-15м/час оба образца ионита обладают высокими селективными и сорбционными свойствами. Концентрация контролируемых примесей не превышала нижнего предела определения атомно-адсорбцироннным методом. При этом отмечены значимые накопления ионов цветных металлов в фазе сорбента. Отметим, что эксперименты были прерваны после двух месяцев ежедневной эксплуатации каждого из образцов еще до начала «проскока» контролируемых ионов, что указывает на высокую эффективность этого материала.
4. Считаем целесообразным продолжение работ по приданию этим ионитам более приемлемых эксплуатационных характеристик, в первую очередь- по гранулометрическому составу мелкодисперсного образца

Зав. кафедрой, д.х.н, профессор ***Нечаев А.Ф.***

Ст.н.с., к.х.н ***Чугунов А.С.***





BOLIDEN

REPORT

Technology

May 7, 2010 TM_REP2010/012

Wastewater Purification Using a Titanium-Phosphate sorbent

Objectives: Preconceptual study of a passive adsorbent for mine water purification.

Major findings: After 1000 volumes of the process water compared to the volume of the sorbent, there is no saturation with respect to the controlled elements such as copper, zinc, lead and cadmium. The quality of water after the passage was at the levels of natural waters. The dominant element in the process water, calcium (150-160 mg/L) was first adsorbed in the column and, thereafter, it was exchanged by more toxic metal ions (copper, cadmium, zinc, cobalt). This selectivity is essential to not saturate the column by the dominant but non-toxic metal ions.

Method: The exchange properties of amorphous titanium phosphate were studied under column conditions at the Institute of Chemistry, Kola Science Centre Russian Academy of Sciences.

Next step: It is recommended that Boliden initiate prolonged studies of this sorbent.

Approved by

Björn Johansson

Andreas Berggren

To Pia Lindström/Miljö

Copy Pr Oleg Antzutkin/LTU

1 pages, 1 appendix

Site	Area	Key Words			Project
Boliden Office	Technology				BMFOU536
Project Name		Document Name			
BERGFORSK ARC PROCESSVATT		Wastewater purification using a titanium-phosphate sorbent			
Document Author		Edit Date	Library	Doc No	Ver
Björn Johansson		2010-05-07 12:55:32	BOLIDEN	344924	1

Boliden Mineral AB
SE-936 81 Boliden, Sweden
Telephone +46 910 77 40 00, Fax +46 910 77 42 96, E-mail technology@boliden.com

Копия верна
Подпись

Results on application of a titanium-phosphate sorbent for wastewater purification

The titanium-phosphate sorbent produced at a pilot plant of "Apatit JSC" (Kirovsk, Murmansk region) by a technology developed at the Institute of Chemistry, Kola Science Centre Russian Academy of Sciences, was tested at process waters of the New Boliden AB mining company discharged to a natural water reservoir in Northern Sweden. The exchange properties of amorphous titanium phosphate were studied under column conditions. The object of investigation was mining wastewater before and after lime treatment from the settler before water discharge into the Skellefte river. In the course of experiments, 1000:1 volumes of water : sorbent were purified. The limit in sorbent capacitance was not reached in the tests performed that is indicated by the absence of desorption of any of the toxic elements analyzed.

The results of the tests are presented in the Table below. Since the water composition is fairly complex, the sorbent's performance was mostly judged by its selectivity to the most toxic elements. The limited elements in purified water were the following: As-50 µg/l, Cd- 1 µg/l, Cu-15 µg/l, Cr-15µg/l, Pb-5µg/l, Zn- 150 µg/l. Preliminary studies on purification of process waters from New Boliden AB using titanium phosphate demonstrated the high capacity of this ion-exchanger to remove metal ions in a column regime. Even after 1000 volumes of the process water compared to the volume of the sorbent, there is no saturation with respect to the controlled elements such as copper, zinc, lead and cadmium. The quality of water after the passage was at the levels of natural waters. Note that the dominant element in the process water, calcium (150-160 mg/L) was first adsorbed in the column and, thereafter, it was exchanged by more toxic metal ions (copper, cadmium, zinc, cobalt). This selectivity is essential to not saturate the column by the dominant but non-toxic metal ions, such as calcium, magnesium, sodium and potassium.

Further research may involve detailed examination of the material's ion exchange capacity, in particular, the sorption kinetics of the principal elements, development of the dynamic condition to achieve the total dynamic exchange capacity. These new data obtained can be used in prospecting of the potential applications of amorphous titanium phosphates for purification of mining wastewaters.



Table. The results of wastewater purification

Element	Process waters at New Boliden AB (before calcination)	Waters after calcination (dischaged to "Brubäcken" and to Skellefte river	After the passage of 500 vol. of the column with TiP	After the passage of 1000 vol. of the column with TiP	EU limitations on concentrations of ions in natural waters
Fe (g/L)	2.41	1.95	0.047	0.81	0.3
S (g/L)	0.33	0.18	0.0369	0.0062	
Ca (mg/L)	160	150	1.93	74.84	50-100
Na (mg/L)	19.95	19.37	8.72	11.42	20-30
K (mg/L)	8.84	7.88	1.48	0.95	5-10
Mg (mg/L)	7.77	6.47	0.57	7.32	10-30
Si (mg/L)	1.44	1.16	1.46	4.34	
Br (mg/L)	0.97	0.27	0.234	0.102	
Zn (mg/L)	0.60	0.33	0.0017	0.0056	0.15
B, (mg/L)	0.45	0.16	0.44	0.44	0.5
Mn (µg/L)	570	540	0.4	51.54	100
Ti (µg/L)	330	280	20.7	132.5	
P (µg/L)	300	250	204	272	
Cs (µg/L)	230	43	0.01	0.039	
Al (µg/L)	170	19.36	0.518	1.48	50
Sr (µg/L)	160	170	2.32	44.34	100
Cu (µg/L)	47.51	25.50	2.82	1.10	15
Nd (µg/L)	104	4.77	0.054	0.042	
Ba (µg/L)	34.5	29.5	0.238	0.076	100
Mo (µg/L)	28.67	8.14	7.74	7.3	70
Ni (µg/L)	28	22.36	0.09	3.04	20
Li (µg/L)	17.25	14.84	5.62	5.4	
Pb (µg/L)	13.82	11.4	0.030	0.010	5
Co (µg/L)	12.93	9.44	0.22	1.17	
Sb (µg/L)	12.33	11.53	4.2	2.72	10
Nb (µg/L)	12.28	5.7	0.04	0.013	
Rb (µg/L)	8.13	7.5	5.44	1.35	
Sc (µg/L)	7.5	7.1	3.7	2.37	
V (µg/L)	6.98	6.99	3.22	2.45	
Cr (µg/L)	3.5	2.84	2.40	1.40	15
As (µg/L)	2.25	6.42	0.02	0.018	50
Ce (µg/L)	2.26	0.82	0.041	0.0092	
La (µg/L)	2.16	1.11	0.017	0.0056	
Ga (µg/L)	1.59	0.73	0.07	0.02	
Be (µg/L)	0.13	0.013	0.01	0.01	0.02
Cd (µg/L)	1.27	1.21	0.048	0.037	1.0
Ag (µg/L)	1.2	1.1	0.048	0.018	50
Y (µg/L)	0.48	0.26	0.0018	0.0018	
Pr (µg/L)	0.44	0.13	0.031	0.0022	
Zr (µg/L)	0.19	0.17	0.12	0.005	
Tl (µg/L)	0.16	0.16	0.0043	0.00037	
Th (µg/L)	0.085	0.015	0.0007	0.0002	
U (µg/L)	0.066	0.037	0.0023	0.0017	

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

ЗАВОД
«РОССИЙСКИЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ»
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
Россия, 198320, Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, д. 55

E-mail: zavod@rosredmet.ru; zavod-rrm@yandex.ru; www.rosredmet.ru
Телефон (812)741-19-05; 741-72-95, Факс (812)741-21-75
ИНН 4703040847
КПП 780701001

РОСРЕДМЕТ

«Утверждаю»

Генеральный директор ЗАО

«Российские редкие металлы»

_____Глущенко Ю.Г.

24.09.2010 года

АКТ

испытаний композиционного сорбента на основе фосфата титана для извлечения РЗЭ из технологических растворов переработки фосфогипса

В период с 20 по 24 сентября 2010 г на заводе «Российские редкие металлы», С-Петербург, были проведены испытания по извлечению РЗЭ из сернокислых технологических растворов комплексной переработки фосфогипса. Технология была разработана ЗАО «Российские редкие металлы». Для извлечения РЗЭ из технологических растворов использовался гранулированный композиционный сорбент на основе фосфата титана, полученный в опытно-промышленных условиях на ОАО «Апатит» по технологии, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Цель работы состояла в расширении областей использования композиционного сорбента для обоснования перспективной мощности опытного производства.

Технологический раствор имел следующий состав г/л: ΣРЗЭ-0.77, P_2O_5-0.4, F^-0.17, pH-1.38. Процесс сорбции проводили на пилотной установке, работающей в динамическом режиме в нисходящем потоке, диаметр рабочей колонки – 45мм, высота

Копия верна
Подпись

800мм, высота сорбционного слоя - 650мм. Линейная скорость прохождения раствора через слой сорбента сохранялась постоянной и соответствовала 6 л/ч.

В результате проведения испытаний было очищено 100 л технологического раствора. Коллективная емкость сорбента составила 94.7 мг/г. Элементный анализ растворов после сорбции показал, что сорбция легких лантаноидов составила 60-70%, тяжелой группы-70-75%. Основными макропримесями продукционных растворов фосфогипса являются ионы Na^{+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, концентрация которых составляет 5-50 мг/л. Эксперимент показал, что ионы натрия, алюминия и кремния практически не сорбируются в выбранных условиях, сорбция ионов кальция и стронция составляет порядка 50%, ионов железа (III)- 70%.

Основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод о том, что композиционные сорбенты на основе фосфата титана могут использоваться для концентрирования РЗЭ, а также для очистки жидких стоков, содержащих РЗЭ.

От ИХТРЭМС КНЦ РАН **Старший научный сотрудник**

Маслова М.В.

От ЗАО «Российские редкие металлы» **Начальник технологической лаборатории**

Козырев А.Б.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

ЗАВОД
«РОССИЙСКИЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ»
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
Россия, 198320, Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, д. 55

E-mail: zavod@rosredmet.ru; zavod-rrm@yandex.ru; www.rosredmet.ru
Телефон (812)741-19-05; 741-72-95, Факс (812)741-21-75
ИНН 4703040847
КПП 780701001

РОСРЕДМЕТ

АКТ

Испытаний сорбционного материала на основе сферогранулированного гидроксида титана для извлечения РЗЭ из технологических растворов переработки фосфогипса

В период с 16 по 28 апреля 2011 г на заводе «Российские редкие металлы», г. Санкт-Петербург, были проведены испытания по извлечению РЗЭ из сернокислых технологических растворов комплексной переработки фофогипса. Для испытаний использовался сфероганулированный гидроксид титана (ГДТ), технология которого разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Процесс вели из растворов выщелачивания фосфогипса на модельной сорбционной установке в динамическом режиме, скорость пропускания раствора составляла 5 кол.об/ч. Основной состав рабочих растворов со значением pH=1.78: сумма РЗЭ-0.6 г/л, P_2O_5-0.52 г/л, F- 0.07 г/л. В качестве объекта сравнения была выбрана смола КУ-2, используемая для концентрирования РЗЭ.

В результате проведенных испытаний было очищено 50 л технологического раствора (таблица).

Таблица. Сорбция РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса

Анализируемый элемент	Концентрация в растворе				
	Исходная концентрация, мг/л	После сорбции на КУ-2		После сорбции на ГДТ	
		мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
La	198	70.61	35.6	26.97	13.6
Ce	223	93.69	42	22.05	9.9

Копия верна
Подпись

Pr	17.68	6.10	34.5	1.38	7.8
Nd	41.13	15.88	38.6	3.72	9.0
Sm	4.3	1.22	28.4	0.21	4.9
Y	9.64	3.74	38.8	0.72	7.5
Gd	5.61	1.77	31.5	0.35	6.2
Tb	0.69	0.17	24.6	0.036	5.2
Dy	2.87	0.76	26.5	0.15	5.2
Ho	0.46	0.127	27.6	0.026	0.6
Er	0.95	0.276	29.0	0.052	0.5
Tm	0.1	0.025	25	0.003	3
Yb	0.42	0.104	24.8	0.013	3.1
Lu	0.04	0.010	25	0.001	2.5
Eu	1.27	0.35	27.6	0.063	5.0
Емкость сорбента, мг/г		77.8		112.6	

Результаты испытаний свидетельствуют, что ГДТ позволяет проводить более глубокое извлечение РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса, чем на КУ-2. Следует отметить, что Са, являющийся основной макропримесью в растворах, не сорбируется гидроксидным материалом. Емкость гидроксида титана по лантаноидам составляет 112 мг/г, что сопоставимо со значениями емкости (Е=100-110 мг/г) смолы С-150 и CYBBER K 120.

На основании полученных данных можно прогнозировать успешное применение ГДТ для концентрирования РЗЭ в кислых средах.

От ИХТРЭМС КНЦ РАН с.н.с. Маслова М.В.

От
ЗАО «Российские редкие металлы»
гл. технолог Шестаков С.В.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

ИРРТ
Кафедра инженерной радиоэкологии
и радиохимической технологии
Санкт-Петербургского Государственного
Технологического Института

Россия 190013
Санкт-Петербург
Московский пр., 26

Тел./факс 7-(812) 315-1036
irrt@mail.ru
www.errt.ru

Уч. № _____ 21 ноября 2013 г.

АКТ

испытаний опытной партии сорбента на основе гидратированного диоксида титана для выведения из водных растворов катионов поливалентных металлов

Представленный для испытания сорбент (гидратированный диоксид титана) получен в лаборатории №21 ИХТРЭМС КНЦ РАН из сульфатного раствора, образующегося в процессе сернокислотной переработки сфенового концентрата.

Сферогранулированный гидратированный диоксид титана (ГДТ) относится к неорганическим амфотерным сорбентам и способен извлекать из водных растворов ионы цветных металлов и их радионуклиды. Это свойство материалов делает их перспективными для использования в технологиях обращения с ЖРО как средства «нормализации» макрохимического состава перед проведением стадий по глубокой дезактивации, позволяющей увеличить эффективность использования селективных сорбентов.

В качестве объекта сравнения использовался промышленно выпускаемый слабокислотный карбоксильный катионит «Purolite» C-104. Основные технические характеристики исследуемых ионитов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Технические характеристики и стандартные рабочие условия ионитов.

Показатель	«Purolite» C-104	ГДТ
Внешний вид	Непрозрачные сферические частицы	
Функциональные группы	R-COOH	R-OH
Ионная форма	H^+	H^+
Размер частиц, мм	0.3-1.2	0.5-1.0
Насыпная масса, г/см^3	0.74-0.77	0.85-0.90
Полная обменная емкость, мг- экв/г	Не менее 4.2	Не менее 3.6
Стабильность в диапазоне pH	0-14	0-14
Рабочая область pH	5-14	6-12

Испытания проводили на сорбционно-мембранной установке, используемой для отработки технологических решения по организации систем очистки малосолевых ЖРО. Фильтр, загруженный 400 см^3 сорбента, был установлен на линии дренажа концентрата гиперфильтрационного аппарата. Удельная нагрузка составляла 5.0м^3·(м^3 сорбента)$^{-1}$·час$^{-1}$ при рабочем давлении 0,6МПа. Полученные результаты сведены в таблице 2.

Химический состав фильтратов контролировался в аттестованной лаборатории ЦЕИ (СПб).



Исп. Чугунов А.С., 28-70, (812) 315-1036

Таблица 2.

Результаты испытаний ионитов

Состав воды и исходная концентрация металлов	Концентрация металла в фильтрате, мг/дм^3	
	«Purolite» С-104	ГДТ
При пропускании 75дм^3		
Жесткость общая- мг-экв/дм^3	6	6
Ca, мг/дм^3	80	40
Pb, мг/дм^3	0.0107	0.0060
Mn, мг/дм^3	0.0049	0.0016
Cu, мг/дм^3	0.1462	0.0295
Ni, мг/дм^3	0.0214	0.0050
Fe, мг/дм^3	0.30	0.10
Zn, мг/дм^3	0.4916	0.010
Cr, мг/дм^3	0.020	0.00
При пропускании 250дм^3		
Жесткость общая, мг-экв/дм^3	5,2	2,8
Ca, мг/дм^3	64	4
Pb, мг/дм^3	4.37	нпо
Mn, мг/дм^3	1.8721	нпо
Cu, мг/дм^3	0.3418	нпо
Ni, мг/дм^3	0.0677	0.0021
Fe, мг/дм^3	-	-
Zn, мг/дм^3	0.5911	0.0452
Cr, мг/дм^3	нпо	нпо

В результате проведенных испытаний было установлено, что

- сорбент на основе гидратированного диоксида титана представляет интерес как элемент систем для очистки жидких техногенных, в том числе –радиоактивных, отходов, способный обеспечить нормализацию состава как минимум по ионам цветных металлов;
- проявление сорбентом в слабокислых растворах высоких сорбционных свойств по отношению к ионам поливалентных металлов, в частности - катионам солей жесткости, не находит разумного объяснения в рамках существующих представлений о механизме катионного обмена на гидратированных оксидах и требует подробного исследования;
- вероятной причиной наблюдаемых эффектов может быть протекание одновременной сорбции полизарядных анионов (карбонат-, сульфат-, фосфат-ионов и силикатов) с катионами поливалентных металлов, возможно – в виде молекулярных комплексных форм;
- окончательное заключение о перспективности применения разработанного сорбента для очистки техногенных воды может быть сделано после проведения опытно-демонстрационных испытаний ***нескольких укрупненных партий*** материала на реальных сточных водах в геометрии промышленно выпускаемого фильтровального оборудования.

Зав. кафедрой, д.х.н, профессор — *Нечаев А.Ф.*

Ст.н.с., к.х.н — *Чугунов А.С.*

Копия верна

Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

«Утверждаю»
Генеральный директор
ОАО «ЦНИИКП», к.э.н.
В.Г.Богомолов

АКТ

испытаний опытных партий сорбентов
в процессе очистки сточных вод кожевенных производств

Представленные для испытаний титановые сорбенты получены из сфенового концентрата по технологии, разработанной в лаборатории №21 ИХТРЭМС КНЦ РАН (г. Апатиты, Мурманской обл.).

Титановые сорбенты:

- титанофосфатный сорбент, содержащий кремнезем (TiP)
- гидроксид титана (ГДТ) .

Продукты представляют собой гранулированные материалы: первый –гранулы диаметром 2-3мм, длиной – 4-5 мм; второй – сферические частицы диаметром 0,5-1мм.

Методику очистки разрабатывали с использованием модельных хромсодержащих растворов, состав которых соответствовал составу общих стоков кожевенного производства и стоков процесса дубления. Массовое отношение сорбента к очищаемому раствору соответствовало 200. Процесс сорбции проводили в статических условиях. Условия сорбции и сорбционные свойства исследуемых продуктов приведены в таблице.

Таблица. Характеристика модельных растворов и сорбционные свойства исследуемых продуктов

показатели	Концентрация, мг/л	Содержание Cr^{3+} после очистки, мг/л		Степень сорбции, %		Емкость сорбента; мг/г	
		TiP	ГДТ	TiP	ГДТ	TiP	ГДТ
Общие сточные воды производства							
Хлориды	1500						
Азот общий	100						
Азот аммонийный	70						
Cr^{3+}	59.6	17.6	0.14	70.5	99.8	8.4	11.9
Cr^{6+}	6.1	2.7	0.038	55.7	99.4	0.68	1.2
pH	8.11						
Сточные воды процесса дубления							
Хлориды	1000						
Cr^{3+}	28.9	16.3	0.01	43.6	99.9	2.5	5.8
Cr^{6+}	3.7	1.8	0.02	51.3	99.5	0.38	0.7
pH	4.4						

Копия верна
Подпись

Практически аналогичные результаты были получены и при использовании реальных стоков

Заключение

Сорбция ионов хрома титанофосфатным сорбентом зависит как от исходной концентрации хрома в растворе, так и от pH среды и солевого фона. Показано, что при низком значение pH среды степень очистки растворов от ионов хрома не превышает 50%. По всей вероятности, этот факт обусловлен тем, что титанофосфатный сорбент является слабокислотным катионитом. Хром относится к кинетически инертным катионам.. Это связано с низкой степенью диффузии крупных аквакомплексов хрома в поры сорбционного материала. Ионный обмен протекает практически только на поверхностных активных центрах.

При использовании в качестве сорбента гидроксида титана степень очистки хрома для всех исследуемых систем превышает 99%. Остаточная концентрация ионов хрома в растворе ниже значений ПДК. Значение изоэлектрической точки для ГДТ составляет 4.7-5.5. Следовательно при pH стоков ниже 4.7 поглощение хрома протекает через механизмы поверхностного комплексообразования с OH^- группами, выше этого значения доминирующими при сорбции являются ионообменные процессы.

Гидроксид титана может успешно применяться для очистки стоков кожевенных производств от ионов Cr(III) и Cr(VI).

От ОАО «ЦНИИКП»	От ИХТРЭМС КНЦ РАН
Зав. лаб., к.т.н. Кленовская Н.В.	Зав.сектора,д.т.н Герасимова Л.Г.
Ст. науч. сотр. Баяндин М.В.	Ст. науч. сотр,к.т.н. Маслова М.В.

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

УТВЕРЖДАЮ
Начальник ЦЛ ОАО «Апатит»

Д.В. Андросик
«5» ноября 2008г

АКТ
опытно-промышленных испытаний

В процессе наработки на ОПУ «Пигмент» опытной партии сорбента вместо рекомендованного в технологическом регламенте фильтрующего оборудования (фильтр-пресс), учитывающего специфическое строение титанофосфатной твёрдой фазы, были задействованы нутч-фильтры. Низкая эффективность нутч-фильтра приводила к тому, что при водной промывке титанофосфатного осадка происходил его гидролиз, при котором функциональные фосфатные группы замещались на гидроксильные. Это сопровождалось снижением сорбционной активности ионита.

Для снижения скорости гидролиза разработаны и проверены в опытно-промышленных условиях параметры операций промывки титанофосфатного осадка и его гранулирования. Суспензия после синтеза титанофосфатного прекурсора, без дополнительной выдержки её в реакторе, перегружалась на нутч-фильтр, выдерживалась на фильтре 10-12ч без подключения вакуума, а затем фильтровалась. Полученный на фильтре осадок (толщина осадка на фильтре – не более 20см) промывался 5-10%-ной фосфорной кислотой. Расход кислоты из расчёта Т:Ж=1:1. Далее проводилась промывка осадка водой до pH -1,0-1,5. Промытый осадок гранулировали с помощью экструдера, гранулы «подсушивали». Затем сорбент переводили в солевую форму с использованием каустика.

Усовершенствование условий промывки титанофосфатного осадка и его гранулирования способствовали повышению сорбционной емкости ионита на 25-30%. Технологический регламент по получению титанофосфатного сорбента из сфенового концентрата откорректирован с учетом полученных данных.

Нач. химического отделения
ОПУ «Пигмент» А.И. Алексеев

Вед. науч. сотр. ИХТРЭМС Л.Г. Герасимова

Копия верна
Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 16

УТВЕРЖДАЮ
Нач. ЦЛТ ОАО «Апатит»
Т.В. Антросик
ноября 2009г

АКТ
испытаний усовершенствованной технологии сорбента

В мае - июне 2009 г на ОПУ «Пигмент» проведены испытания усовершенствованной технологии композиционного титанофосфатного сорбента. Технологическим регламентом предусматривалось изменение параметров следующих операций:

- сульфатизация очищенного и измельченного сфенового концентрата проводилась серной кислотой 600г/л H_2SO_4 при $T:V_ж$-1:3. Это позволило сократить продолжительность процесса в 1,5 раза без снижения степени извлечения титана в жидкую фазу;
- для снижения потерь титана сульфатный кек промывался сернокислым оборотным раствором от первой стадии промывки титанофосфатного полупродукта, и промывная вода объединялась с фильтратом после сульфатизации с получением продукционного раствора, состав которого соответствовал требованиям регламента без его дополнительной корректировки;
- для повышения скорости разделения суспензии, полученной при синтезе титанофосфатного полупродукта, и снижения продолжительности контактирования его с водой при промывке было снижено количество вводимого в продукционный раствор при синтезе раствора силиката натрия (жидкое стекло) примерно на 15% без потери эффекта при гранулировании отмытого прекурсора;
- для гранулирования отмытого полупродукта использовали механический гранулятор, что позволило снизить плотность гранул и улучшить кинетические характеристики гранулированного сорбента, в частности, на порядок уменьшился индукционный период ионообменного процесса.

При реализации оптимизированных параметров была получена партия композиционного титанофосфатного ионообменника весом более 150 кг.

Копия верна
Подпись

Сорбент представляет собой гранулы диаметром 1,5-2.0 мм, длиной 3,5-8мм. Остальные свойства приведены ниже.

- цвет белый со слегка желтоватым оттенком
- насыпной вес – 0.895кг/л
- pH водной вытяжки – 5,5-6.0
- общая сорбционная емкость – 3.12-3.20 мг-экв/г
- рабочая сорбционная ёмкость по Sr^{2+} – 1,8-1,9 по Cs^{+} 2,1-2,4 мг-экв/г (режим стационарный)

Сорбент предполагается использовать в системе ООО «Экоатом» для очистки реальных ЖРО, а также для укрупненных испытаний по очистке воды на Кольской АЭС.

Нач. химического отделения
ОПУ «Пигмент» ОАО «Апатит» А.И. Алексеев

Зав. сектором, д.т.н.
ИХТРЭМС КНЦ РАН Л.Г. Герасимова

Копия верна
Подпись

Расчет материального баланса получения ТФС-сорбента

1. Количество сфенового концентрата -1 000.0 кг.
2. Состав сфенового конц-та. %: TiO_2 - 35.00

CaO - 30.00

SiO_2 - 29.30

прочие - 5.70

Плотность сфенового концентрата - 3 200.00 кг/м^3.

3. Концентрация исходной серной кислоты - 92.50 % (или 1 689.82 кг H_2SO_4/м^3).
4. Плотность исходной серной кислоты - 1 827.26 кг/м^3.
5. Концентрация рабочего р-ра серной кислоты - 40.00 % (или 522.03 кг H_2SO_4/м^3).
6. Плотность рабочего р-ра серной кислоты - 1 303.42 кг/м^3.
7. Концентрация исходной фосфорной кислоты - 84.00 % (по H_3PO_4) (или 1 408.68 кг/м^3).
8. Плотность исходной фосфорной кислоты - 1 677.76 кг/м^3.
9. Конц-ция рабочего р-ра фосфорной к-ты - 60.00 % (по H_3PO_4) (или 856.06 кг/м^3).
10. Плотн-ть рабочего р-ра фосфорной кислоты - 1 426.15 кг/м^3.
11. Извлечение TiO_2 в раствор из сфенового концентрата при сернокислотном разложении - 70.00 %.
12. Отн. $V_Ж$:$M_Т$ при разл-нии сфенового к-та - 3.00 м^3/т.

I. Сернокислотное разложение сфенового концентрата.

На разложение сфенового концентрата требуется рабочего раствора серной кислоты – 3 910.26 кг, в т.ч.

H_2SO_4 - 1 564.11 кг.

Со стадии фильтрации и промывки нерастворимого остатка сернокислотного разложения сфенового концентрата приходит промводы - 421.62 кг; в т.ч.: H_2SO_4 - 75.22 кг.

$TiOSO_4$ - 55.53 кг.

$CaSO_4$ - 0.34 кг.

H_2O - 290.53 кг.

Плотность промводы - 1 238.82 кг/м^3.

Требуется 100%-ной H_2SO_4 на разложение сфенового концентрата - 1 488.89 кг.

Требуется исходной H_2SO_4 на разложение сфенового концентрата - 1 609.61 кг.

Требуется свежей воды на разбавление исходной серной кислоты - 1 879.04 кг.

Количество раствора серной кислоты на разложение сфенового концентрата - 3 910.26 кг;

(V = 3.01 $м^3$. d = 1 300.28 $кг/м^3$)

в т.ч.: H_2SO_4 - 1 564.11	кг.	или	40.00%	или	520.11	г/л.
$TiOSO_4$ - 55.53	кг.		1.42%		18.47	г/л.
$CaCO_4$ - 0.34	кг.		0.01%		0.11	г/л.
H_2O - 2 290.29	кг.		58.57%		761.59	г/л.

Начальное количество реакционной пульпы - 4 910.26 кг. (V = 3.32 $м^3$) (d = 1 479.10 $кг/м^3$)

Упаривается воды при разложении - 350.00 кг.

Остаточное содержание $CaSO_4$ в жидкой фазе пульпы разложения - 0.10 %.
Конечное кол-во реакц. пульпы - 4 560.26 кг. (V = 2.97 $м^3$; d = 1 535.57 $кг/м^3$)
в т.ч.: кол-во тв. фазы - 1 180.53 кг.

в т.ч.: TiO_2 -	105.00	кг.	8.89%
$CaSO_4$ -	725.53	кг.	61.46%
SiO_2 -	293.00	кг.	24.82%
прочие -	57.00	кг.	4.83%

кол-во ж. фазы - 3 379.73 кг. (V = 2.56 $м^3$; d = 1 322.00 $кг/м^3$)

в т.ч.: H_2SO_4 -	738.98	кг.	или 21.87%	или	289.06	г/л.
$TiOSO_4$ -	545.53	кг.	16.14%		213.39	г/л.
$CaSO_4$ -	3.38	кг.	0.10%		1.32	г/л.
H_2O -	2 091.84	кг.	61.89%		818.24	г/л.

Содержание жидкой фазы в нерастворимом остатке после фильтрации - 30.00 %.

Количество нерастворимого остатка после фильтрации - 1 686.47 кг.

в т.ч.: кол-во тв. фазы -	1 180.53	кг.	кол-во ж. фазы -		кг.
	505.94				
в т.ч.: TiO_2 -	105.00	кг.	в т.ч.: H_2SO_4 -	110.62	кг.
$CaSO_4$ -	725.53	кг.	$TiOSO_4$ -	81.67	кг.
SiO_2 -	293.00	кг.	$CaSO_4$ -	0.51	кг.
прочие -	57	кг.	H_2O -	313.15	кг.

Количество титансодержащего раствора на синтез ТФ-сорбента - 2 873.79 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 628.36 кг. или 21.87% или 289.06 г/л.

$TiOSO_4$ - 463.86 кг. 16.14% 213.39 г/л.(TiO_2- 106.69 г/л) $CaSO_4$ - 2.87 кг. 0.10% 1.32 г/л. H_2O - 1 778.70 кг. 61.89% 818.24 г/л.

Отношение Ж:Т (по массе) при промывке нерастворимого остатка - 0.25.

Количество воды на промывку нерастворимого остатка - 421.62 кг (л).

Степень отмывки нерастворимого остатка - 68.00 %.

Кол-во промытого нерастворимого Ca-Si-остатка - 1 686.47 кг.,

в т.ч.: кол-во тв. фазы -	1 180.53	кг.	кол-во ж. фазы -	505.94	кг.		
в т.ч.: TiO_2 -	105.00	кг.	в т.ч.: H_2SO_4 -	35.40	кг.	или	7.00%
$CaSO_4$ -	725.53	кг.	$TiOSO_4$ -	26.13	кг.		5.17%
SiO_2 -	293.00	кг.	$CaSO_4$ -	0.16	кг.		0.03%
прочие -	57.00	кг.	H_2O -	444.25	кг.		87.81%

Количество промводы - 421.62 кг. (d = 1 238.82 кг/м^3)

в т.ч.: H_2SO_4 - 75.22 кг. или 17.84%

$TiOSO_4$ - 55.53 кг. 13.17% $CaSO_4$ - 0.34 кг. 0.08%

H_2O - 290.52 кг. 68.91%

II. Синтез ТФ-сорбента.

На синтез поступает:

1. Титансодержащий р-р - 2 873.79 кг. (d = 1 322.00 кг/м^3; V= 2.17 м^3) в т.ч.: H_2SO_4 - 628.36 кг. или 21.87% или 289.06 г/л.

$TiOSO_4$	463.86	кг.	16.14%	213.39	г/л.(TiO_2- 106.69 г/л, 1.334 моль/л)
$CaSO_4$ -	2.87	кг.	0.10%	1.32	г/л.
H_2O -	1 778.70	кг.	61.89%	818.24	г/л.

Количество молей TiO_2 - 2 899.15.

2. Фильтрат синтеза ТФС-сорбента - 800.00 кг (V = 1.62 м^3.)

в т.ч.: H_2SO_4 - 283.03 кг,

H_3PO_4 - 53.72 кг,

H_2O - 463.25 кг,

Кол-во молей P_2O_5 в фильтрате синтеза ТФС-сорбента - 274.08.

Мольное соотн-ние TiO_2:P_2O_5 при синтезе ТФ-сорбента - 1.0.

Требуемое кол-во молей P_2O_5 для синтеза ТФ-сорбента – 2 901.50 (с учетом конверсии $CaSO_4$ в $Ca_3(PO_4)_2$).

Количество молей P_2O_5 для синтеза ТФ-сорбента с свежей H_3PO_4 - 2 627.42.

Требуемое количество исходной фосфорной кислоты - 613.06 кг или 0.37 $м^3$. Концентрация фосфорной кислоты для синтеза ТФ-сорбента: по H_3PO_4 - 60.0% (или 856.06 $кг/м^3$). по P_2O_5 - 43.47% (или 556.87 $кг/м^3$).

Количество свежей воды на разбавление исходной фосфорной кислоты до рабочей концентрации - 245.23 кг.

Количество раствора фосфорной кислоты для синтеза ТФС-сорбента - 858.29 кг. или 0.60 $м^3$ (d = 1 426.15 $кг/м^3$)

в т.ч.: H_3PO_4 - 514.97 кг.

H_2O - 343.32 кг.

Мольное соотн-ние TiO_2:SiO_2 при синтезе ТФС-сорбента - 4.0.

Требуемое кол-во молей SiO_2 для синтеза ТФС-сорбента - 724.79.

Количество SiO_2 для синтеза ТФ-сорбента – 43.49 кг.

Концентрация SiO_2 в "жидком стекле"- 29.0 % или 433.0 г/л.

Количество "жидкого стекла" для синтеза ТФС-сорбента - 149.96 кг или 0.10 $м^3$

в т.ч.: SiO_2 - 43.49 кг, H_2O - 106.47 кг.

(содержанием в "жидком стекле" Na_2O пренебрегаем)

Начальное количество пульпы синтеза ТФС-сорбента - 4 682.04 кг. или 4.05 $м^3$ (d = 1 156.88 $кг/м^3$).

Упаривается воды при синтезе ТФС-сорбента - 250.00 кг.

Степень осаждения P_2O_5 при синтезе ТФС-сорбента - 60.0%.

Содержание $H_2O_{кристаллической}$ в ТФ-сорбенте - 50.0 %.

Конечное количество пульпы синтеза ТФ-сорбента - 4 432.04 кг или 3.80 $м^3$. (d = 1 167.21 $кг/м^3$)

в т.ч.: тв. фаза	1 047.04	кг.		
в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$	- 1 044.86	кг.	или 99.79%	
$Ca_3(PO_4)_2$ -	2.18	кг.	0.21%	
жидкая фаза:	3 385.00	кг.	(d = 1 298.96 $кг/м^3$.)	
H_2SO_4 -	1 197.57	кг.	35.38%	или 459.56г/л.
H_3PO_4 -	227.29	кг.	6.71%	87.22

H_2O - 1 960.13 кг. 57.91% 752.18г/л.

Содержание жидкой фазы в осадке ТФС-сорбента – 55.00%.

Количество осадка ТФС-сорбента - 2 326.75 кг.

в т.ч.: тв. фаза	1 047.04	кг.	жидкая фаза:	1 279.71	кг.
в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ -	1 044.86	кг.	в т.ч.: H_2SO_4 -	452.75	кг.
$Ca_3(PO_4)_2$ -	2.18	кг.	H_3PO_4 -	85.93	кг.
			H_2O -	741.04	кг.

Количество фильтрата синтеза ТФС-сорбента - 2 105.28 кг. (d = 1 298.96 кг/м^3. V = 1.62 м^3.)

в т.ч.: H_2SO_4 -	744.83	кг.	35.38%	или	459.56	г/л.
H_3PO_4 -	141.36	кг.	6.71%		87.22	г/л.
H_2O -	1 219.09	кг.	57.91%		752.18	г/л.

Кол-во фильтрата синтеза. возвращаемого на стадию синтеза ТФС-сорбента - 800.00 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 283.03 кг.

H_3PO_4 - 53.72 кг.

H_2O - 463.25 кг.

Кол-во фильтрата синтеза на утилизацию Ca-Si-остатка - 1 305.28 кг, в т.ч.: H_2SO_4 - 461.79 кг. H_3PO_4 - 87.65 кг. H_2O - 755.84 кг.

III. Промывка ТФС-сорбента.

1-ую промывку ТФС-сорбента ведут 5% H_3PO_4 репульпацией при массовом соотношении Ж:Т = 0.90.

Кол-во 5% H_3PO_4 на репульпацию - 2 094.08 кг. (V = 2.04 м^3), в т.ч.: H_3PO_4 - 104.70 кг. H_2O - 1 989.37 кг.

Количество пульпы ТФС-сорбента - 4 420.83 кг или 3.06 м^3,

в т.ч.: тв. фаза	1 047.04	кг.	жидкая фаза:	3 373.79	кг.
в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ -	1 044.86	кг.	в т.ч.: H_2SO_4 -	452.75	кг.
$Ca_3(PO_4)_2$ -	2.18	кг.	H_3PO_4 -	104.70	кг.
			H_2O -	2 730.41	кг.

Содержание ж. фазы в осадке ТФС-сорбента после 1-ой промывки - 38.00 %.

Количество осадка ТФС-сорбента - 1 688.77 кг,

в т.ч.: тв. фаза 1 047.04 кг. жидкая фаза: 641.73 кг.

в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ - 1 044.86 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 86.12 кг.

$Ca_3(PO_4)_2$ - 2.18 кг. H_3PO_4 - 19.92 кг.

H_2O - 519.36 кг.

Кол-во промводы 1-й промывки ТФС-сорбента - 2 732.06 кг или 2.48 $м^3$, в т.ч.: H_2SO_4 - 366.63 кг. 13.42% или 147.62 г/л. H_3PO_4 - 84.79 кг. 3.10% 34.14 г/л.

H_2O - 2 211.06 кг. 80.93%

2-ую промывку ТФС-сорбента ведут репульпацией водой при массовом соотношении Ж:Т

= 4.0.

Количество воды на репульпацию - 6 755.09 кг.

Количество пульпы ТФС-сорбента - 8 443.86 кг. ($V = 7.47 м^3$)

в т.ч.: тв. фаза 1 047.04 кг. жидкая фаза: 7 396.82 кг. в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ - 1 044.86 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 86.12 кг.

$Ca_3(PO_4)_2$ - 2.18 кг. H_3PO_4 - 19.92 кг.

H_2O - 7 274.44 кг.

Содержание ж. фазы в осадке ТФС-сорбента после 2-ой промывки - 37.00%. Количество осадка ТФС-сорбента - 1 661.97 кг,

в т.ч.: тв. фаза 1 047.04 кг. жидкая фаза: 614.93 кг. в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ - 1 044.86 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 7.16 кг.

$Ca_3(PO_4)_2$ - 2.18 кг. H_3PO_4 - 1.66 кг.

H_2O - 604.75 кг.

Кол-во промводы 2-й промывки ТФС-сорбента - 6 781.90 кг или 6.68 $м^3$,

в т.ч.: H_2SO_4 - 78.96 кг. 1.16% или 11.82 г/л. H_3PO_4 - 18.26 кг. 0.27% 2.73 г/л.

H_2O - 6 669.69 кг. 98.35%

Общее кол-во промводы на утилизацию Ca-Si-остатка - 9 513.95 кг или 9.17 $м^3$,

в т.ч.: H_2SO_4 - 445.59 кг. 4.68% или 48.62 г/л. H_3PO_4 - 103.05 кг. 1.08% 11.24 г/л.

H_2O - 8 880.75 кг. 93.34%

III. Модификация ТФС-сорбента.

Кол-во осадка ТФС-сорбента на модификацию - 1 661.97 кг,

в т.ч.: тв. фаза	1 047.04	кг.	жидкая фаза:	614.93	кг.
в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ -	1 044.86	кг.	в т.ч.: H_2SO_4 -	7.16	кг.
$Ca_3(PO_4)_2$ -	2.18	кг.	H_3PO_4 -	1.66	кг.
			H_2O -	604.75	кг.

Количество р-ра Na_2CO_3 (100 г/л) - 1.38 $м^3$ или 1 519.25 кг,

в т.ч.: Na_2CO_3 - 138.49 кг. или 1 306.53 моль.

Na_2SO_4 - 22.33 кг, Na_3PO_4 - 5.96 кг,

H_2O - 1 352.46 кг

Количество $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot mH_2O$ - 1 044.86 кг, в т.ч.:

TiO_2 - 231.93 кг. или 2 899.15 моль.

P_2O_5 - 247.01 кг. 1 739.49 моль. SiO_2 - 43.49 кг. 724.79 моль. H_2O - 522.43 кг. 29 023.76 моль.

На нейтрализацию H_2SO_4 и H_3PO_4 в маточнике ТФС-сорбента требуется Na_2CO_3 - 10.43 кг. или 98.40 моль.

На модификацию ТФС-сорбента поступает Na_2CO_3 - 1 208.13 моль. или 128.06 кг.

Кол-во модифицированного ТФС-сорбента - 1 098.01 кг,

в т.ч.: TiO_2 - 231.93 кг. или 2 899.15 моль или 21.1% P_2O_5 - 247.01 кг. 1 739.49 моль 22.5%

SiO_2 - 43.49 кг. 724.79 моль 4.0% Na_2O - 74.90 кг. 1 208.13 моль 6.8%

H_2O - 500.68 кг. 27 815.63 моль 45.6%

Количество выделившегося CO_2 - 57.49 кг.

Конечное количество пульпы модифицированного ТФС-сорбента - 3 123.73 кг.

в т.ч.: тв. фаза	1 100.20	кг.	жидкая фаза:	2 022.18	кг.

в т.ч.: $TiO_2 \cdot nP_2O_5 \cdot kSiO_2 \cdot cNa_2O \cdot mH_2O$	- 1 098.01	кг.	в т.ч.: Na_2SO_4 -	32.71	кг.
$Ca_3(PO_4)_2$ -	2.18	кг.	Na_3PO_4 -	8.73	кг.
			H_2O -	1 980.74	кг.

Содержание ж. фазы в осадке модифицированного ТФС-сорбента - 25.00 %.

Количество осадка ТФС-сорбента - 1 466.93 кг.

в т.ч.: тв. фаза	1 100.20	кг.	жидкая фаза:	366.73	кг.

IV. Утилизация Ca-Si-остатка

Кол-во промытого нерастворимого Ca-Si-остатка - 1 686.47 кг, в т.ч.: кол-во тв. фазы - 1 180.53 кг. кол-во ж. фазы - 505.94 кг. в т.ч.: TiO_2 - 105.00 кг. в т.ч.: H_2SO_4 - 35.40 кг. $CaSO_4$ - 725.53 кг. $TiOSO_4$ - 26.13 кг. SiO_2 - 293.00 кг. $CaSO_4$ - 0.16 кг. прочие - 57.00 кг. H_2O - 444.25 кг.

Кол-во 1-й и 2-й промвод промывки ТФС-сорбента и фильтрата синтеза - 10 819.24 кг, в т.ч.: H_2SO_4 - 907.38 кг. H_3PO_4 - 190.69 кг.

H_2O - 9 636.59 кг.

Требуется CaO для нейтрализации - 681.96 кг.

Количество пульпы нейтрализации Ca-Si-остатка - 13 187.67 кг,

в т.ч.: кол-во тв. фазы -	3 074.69	кг.	кол-во ж. фазы -	10 112.98	кг.
в т.ч.: TiO_2 -	105.00	кг.	в т.ч.: $CaSO_4$ -	0.16	кг.
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -	2 510.14	кг.	H_2O -	10 112.82	кг.
$CaPO_4$ -	301.61	кг.			
SiO_2 -	293.00	кг.			
прочие -	57.00	кг.			

Влажность Ca-Si-остатка после фильтрации - 30.00%.

Количество Ca-Si-остатка после фильтрации - 4 392.42 кг,

в т.ч.: кол-во тв. фазы -	3 074.69	кг.	кол-во ж. фазы -	1 317.73	кг.
в т.ч.: TiO_2 -	105.00	кг.	в т.ч.: $CaSO_4$ -	0.02	кг.
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -	2 510.14	кг.	H_2O -	1 317.70	кг.
$CaPO_4$ -	301.61	кг.			
SiO_2 -	293.00	кг.			

прочие - 57.00 кг.

Количество фильтрата - 8 795.25 кг,
в т.ч.: $CaSO_4$ - 0.14 кг. H_2O - 8 795.11 кг.

Влажность Ca-Si-остатка после сушки - 5.00%.

Кол-во Ca-Si-остатка после сушки - 3438.68 кг,
в т.ч.: TiO_2 - 105.00 кг. или 3.05%
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 2 510.14 кг. 73.00%
$CaPO_4$ - 301.61 кг. 8.77%
SiO_2 - 293.00 кг. 8.52% прочие - 57.00 кг. 1.66% H_2O - 171.93 кг. 5.00%

Количество конденсата – 953.74 кг.

ПРИЛОЖЕНИЕ 18

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ АТОМНОГО
ФЛОТА
ФГУП «АТОМФЛОТ»

Предприятие Госкорпорации «Росатом»

Мурманск-17, 183017, Россия. Тел:(8152) 55-33-55, Факс: (8152) 55-33-00, E-mail: general@rosatomflot.ru

ОКПО 01127056, ОГРН 1025100864117, ИНН/КПП 5192110268/519001001

_____ №_____

На №_____ от_____

Утверждаю

Первый заместитель ГД

Главный инженер ФГУП «Атомфлот»

_____М.М.Кашка

«17»…Ноября……2011

АКТ

Опытно-промышленных испытаний титанофосфатного сорбента для очистки ЖРО

В период с 10 марта по 6 мая 2011 г на ФГУП «Атомфлот» были проведены опытно-промышленные испытания по очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) титанофосфатным ионообменным материалом, наработанным на ОАО «Апатит», в соответствии с технологией, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Дезактивация ЖРО проводилась по типовой методике, принятой на предприятии «Атомфлот». В указанный период времени было принято 2 партии воды, общим количеством 174 м^3. Исходный состав воды приведен ниже.

Копия верна

Подпись

Таблица 1. Исходный состав ЖРО

показатель	Партия №1 (86 $м^3$)	Партия №2 (88 $м^3$)
pH	4.9	6.7
Солесодержание, г/л	1.8	1.6
Co^{60}, Ku/л	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$
Cs^{137}, Ku/л	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
Sr^{90}, Ku/л	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$

Загрузка сорбционной колонны титанофосфатным материалом составляла 400 л. Процесс вели в режиме нисходящего потока, скорость пропускания составляла 0.3-0.4 $м^3$/ч. Анализ воды после дезактивации приведен в табл.2

Таблица 2. Анализ воды после очистки ЖРО

показатель	Партия №1	Партия №2
Co^{60}, Ku/л	$3.6 \cdot 10^{-9}$	не обнаружен
Cs^{137}, Ku/л	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$
Sr^{90}, Ku/л	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$

Согласно санитарным правилам обращения с РАО 2002 (СПОРО-2002) очищенная вода не превышает допустимые нормы на сброс воды.
Суммарная активность на титанофосфатном материале после очистки 174 $м^3$ ЖРО составляет $9.23 \cdot 10^{-3}$ Ku, удельная активность – $2.31 \cdot 10^{-5}$ Ku/л. Полученные данные по активности сорбционного материала свидетельствуют о возможности его дальнейшей работы в режиме дезактивации ЖРО.

Режимность предприятия не позволяет дать более полную информацию о проведенных испытаниях. Следует отметить, что испытания показали высокую эффективность работы титанофосфатного сорбента в одностадийном режиме, что позволяет перейти к коллективному извлечению радионуклидов в системе переработки ЖРО ФГУП «Атомфлот».

От ФГУП «Атомфлот»
Технолог участка ОРАО Сафонова И.В.
От ИХТРЭМС КНЦ РАН
Снс, ктн Маслова М.В

