

УДК 661.183.9

М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина, А.И. Князева

К вопросу получения сорбента на основе гидратированного гидроксооксититана

M.V. Maslova, L.G. Gerasimova, E.S. Shchukina, A.I. Knyazeva

On producing sorbent on the basis of hydrated hydroxyoxytitanium

Аннотация. Приведены данные по использованию щелочных растворов аммиака и натриевой щелочи, образующихся при реализации технологии сорбента на основе гидратированного гидроксооксититана, в обороте на операции гелирования коллоидной системы в виде титансодержащего золя с получением сферогранулированного сорбента, обладающего ионообменными свойствами. Установлена взаимосвязь между сорбционными свойствами сорбента и количеством возможных оборотов щелочного реагента.

Abstract. The paper considers utilization of alkaline solutions of sodium hydroxide and ammonia formed during the ion-exchanger hydroxyoxytitanium hydrated technology at the stage of colloidal system gelling. The relationship between sorbent ion-exchanger properties and a number of alkaline reagent of recycling stages has been established.

Ключевые слова: гидратированный гидроксооксититан, оборотный щелочной реагент, сорбционная емкость, пористость
Key words: hydrated hydroxyoxytitanium, alkaline reagent of recycling stages, sorption capacity, porosity

1. Введение

Вопросам получения и изучения ионообменных свойств (сорбционных свойств) гидратированного гидроксооксититана (ГГОТ) посвящено немало публикаций (*Bonsack, 1973; Егоров, 1975; Годнева, Мотов, 2006; Miliordos et al., 2011; Плетнев и др., 1986*). Авторы работ отмечают, что строение ГГОТ зависит от природы исходных растворов и реагентов, от их концентрационных параметров, а также методов и режимов осаждения гидратированного продукта.

В последнее десятилетие наибольшее распространение завоевал золь-гель синтез таких материалов, заключающийся в получении золь-гелей алкоксидов металлов с последующим формированием сферических частиц при капельном диспергировании золя в органические растворы (*Zhu et al., 2000; Zhang, Gao, 2002; Ho et al., 2004; Shibata et al., 2006*). Такой процесс дает возможность регулировать величину поверхности, размер пор, локализацию функциональных групп материала, но при его осуществлении используются достаточно дорогие и вредные органические реагенты, требующие специального аппаратного оформления технологического процесса.

Авторами (*Герасимова, Маслова, 2011; Герасимова и др., 2011*) разработана новая технология сферогранулированного ГГОТ, на наш взгляд, более простая в технологическом исполнении, поскольку основана на использовании доступных неорганических реагентов и оригинальных технологических приемов. Это обеспечивает получение конечного продукта с хорошими сорбционными свойствами. Однако при разработке технологии осталась нерешенной проблема использования в обороте щелочного реагента, образующегося в процессе гелирования сферических частиц ГГОТ.

Данная работа посвящена решению этой проблемы.

2. Методика эксперимента

В качестве титансодержащего компонента использовали растворы, полученные из солей – сульфата оксититана $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СОТ) и аммоний сульфата оксититана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (АСОТ) с концентрацией 86 г/л по TiO_2 . Титановые соли получены при комплексной переработке минерального и техногенного сырья (*Калинников и др., 1999; Герасимова и др., 2008; Мотов, 2002*). В сульфатный раствор постепенно при перемешивании вводили 10%-й раствор аммиака. Расход последнего соответствовал количеству, при котором достигалось массовое отношение $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TiO}_2$, равное 0.1-0.5, что соответствует рН 2-3.5. Полученная при этом суспензия состоит из титанового золя переменного состава $\text{TiO}_{1+x}(\text{OH})_{2(1-x)}$ ($x < 1$) и геля в виде осадка. Суспензию постепенно нагревали до температуры 60-70 °С и выдерживали в течение 2 часов, после чего резко охлаждали до комнатной температуры. В этих условиях протекают реакции оляния и оксоляния между частицами немицелярного гидроксида титана, что приводит к увеличению количества коллоидного титана(IV) в золе. Анализ состава золя показал, что в нем содержится 50 % коллоидного титана(IV). Как было показано ранее (*Герасимова и др.,*

2011), такие золи имеют однородную размерность частиц, что в дальнейшем определяет поверхностные и сорбционные свойства ГГОТ.

Гелирование полученного золя проводили без принудительного нагревания путем капельного диспергирования его в концентрированный раствор аммиака или натриевой щелочи с образованием осадка в виде гель-сфер. Образующийся осадок отделяли от жидкой фазы, удаляли из него маточный раствор промывкой его 5%-м раствором NH_4OH или NaOH , а затем водой, после чего осадок сушили на воздухе.

Сорбционную способность синтезированных образцов ГГОТ устанавливали по известной методике (Черных, Бойчинова, 1971). В качестве объектов для очистки выбирали искусственные растворы азотнокислого стронция и цезия с концентрацией 0.6 г/л в пересчете на металл. Сорбционный процесс протекал в стационарном режиме при массовом отношении сорбента и сорбата равного 1:200 при их контактировании в течение 24 часов.

Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота. Распределение пор по размерам устанавливали методом термодесорбции азота (ВЛН метод), микропористость структуры – по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot метод).

Механическую прочность синтезированных образцов определяли по методу раздавливания упруго-хрупких тел (Шукин и др., 1971).

3. Обсуждение результатов

Для проверки возможности использования щелочного реагента в обороте после каждой операции гелирования в жидкой фазе определяли остаточную концентрацию щелочи. Контрольным параметром эффективности использования оборотного раствора служил показатель сорбционной емкости ГГОТ. Число оборотов щелочного раствора соответствовало значению, при котором не происходило формирование сферических гранул. Исходная концентрация щелочного реагента имела одинаковый показатель щелочности $\text{pH} = 12.53$, что соответствовало содержанию аммиака 24 %, а натриевой щелочи – 6.92 % или 75 г/л по NaOH . Результаты эксперимента приведены в табл. 1 и 3.

Таблица 1. Синтез ГГОТ с использованием раствора NH_3 в обороте

№	NH_3 в растворе, %	NH_3 в ГГОТ, %	Емкость, мг/г	
			Cs^+	Sr^+
АСОТ				
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		
СОТ				
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		

Процесс гелирования золя с образованием ГГОТ сопровождается уменьшением концентрации щелочного реагента. В частности, чем больше оборотов аммиачного раствора, тем ниже концентрация в нем аммиака (табл. 1). При использовании для получения золя раствора АСОТ количество оборотов аммиачного раствора при гелировании равно 7. Далее сферические гранулы ГГОТ не формируются (рис. 1).

В случае с СОТ число оборотов не превышает 5. Отмечено, что с увеличением числа оборотов снижаются и сорбционные свойства ГГОТ. Для выяснения причины этого факта обратимся к известной публикации (Sugimoto, Kojima, 2008), где говорится о том, что в титановых системах аммиак промотирует конденсацию титановых мономеров посредством нуклеофильной координации NH_3 к

титану(IV) через неподеленные электронные пары с последующим депротонированием OH⁻ групп или дегидроксилированием мономеров. Процесс сопровождается полимеризацией частиц с образованием мостиковых гидроксильных групп, реакционная активность которых больше по сравнению с терминальными OH⁻ группами. Снижение концентрации аммиака ведет к замедлению этих процессов и уменьшению степени полимеризации и конденсации титаносодержащих комплексов. При этом образуются мелкие частицы с минимальной степенью сшивки между ними.

Таблица 2. Поверхностные свойства "аммиачного" ГГОТ

№ синтеза	S _{уд.} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г	V _{микропор.} , см ³ /г	V _{микропор.} , % от V _{пор.}	D _{ср.} , Å
АСОТ					
1	197.10	0.0814	0.0094	11.6	27.14
3	237.52	0.1004	0.0123	12.3	27.18
7	291.81	0.1406	0.0200	14.2	28.32
СОТ					
1	165.34	0.0716	0.0048	6.7	28.49
3	218.76	0.0998	0.0074	7.4	31.82
5	250.94	0.1337	0.0111	8.3	33.11

Сорбционная способность ГГОТ зависит от наличия функциональных групп в продукте, способных к обменным процессам, в частности гидроксильных мостиковых групп. Их количество в ГГОТ, полученном с использованием сульфатного безаммонийного раствора СОТ выше, чем в ГГОТ, выделенного из аммонийсодержащего раствора АСОТ из-за пониженной степени конденсации титановых комплексов с образованием активных к обменным процессам гидроксильных мостиковых групп.

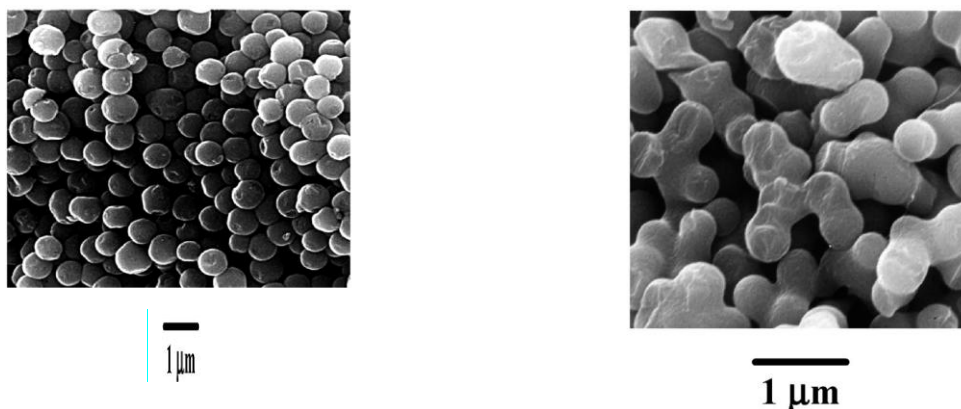


Рис. 1. SEM изображение частиц ГГОТ

Вторым фактором, влияющим на сорбционную способность, является пористость частиц ГГОТ. Установлено, что снижение концентрации аммиака при гелировании ведет к увеличению удельной поверхности частиц за счет увеличения их микропористости (табл. 2). Такие гели образуют большое число мелких агрегатов с большой удельной поверхностью частиц, но с низкой степенью их полимеризации, и соответственно небольшим числом функциональных групп. При этом ГГОТ, полученные из АСОТ, обладают большей долей микропор, что отрицательно сказывается на кинетике и селективности сорбции. Так, сорбция крупного катиона цезия для ГГОТ из АСОТ практически в 2 раза меньше, чем для ГГОТ из СОТ.

Снижение концентрации аммиака в растворе с 24 до 6.5 % NH₃ для гелирования золя ведет к росту удельной поверхности и общего объема пор за счет увеличения доли микропор.

Дифференциальная кривая распределения пор (рис. 2) показывает, что при концентрации аммиака 24 % конечные продукты характеризуются однородным распределением пор в диапазоне 20-40 Å, снижение концентрации аммиака при гелировании золя ведет к разупорядочению структуры с появлением крупных мезопор.

Таким образом, можно констатировать, что при использовании аммиака в обороте снижение его концентрации до 12 % по NH₃ не оказывает существенного влияния на обменную емкость ГГОТ.

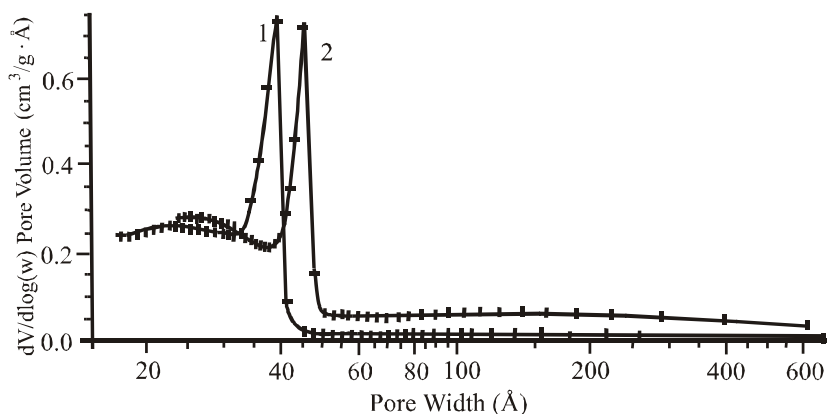


Рис. 2. Дифференциальные ВДН кривые распределения пор для ГГОТ, полученных при гелировании золя аммиаком: 1 – 24 %, 2 – 6.5 %

При использовании в качестве гелирующего реагента при получении ГГОТ раствора NaOH удалось провести с обратным раствором только 4 эксперимента (в случае использования АСОТ) и 3 оборотных эксперимента в случае с использованием раствора СОТ (табл. 3).

Таблица 3. Синтез ГГОТ с использованием раствора NaOH в обороте

№	Содержание NaOH в растворе, %	Содержание Na ⁺ в ГГОТ, %	Емкость, мг/г	
			Cs ⁺	Sr ⁺
АСОТ				
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		
СОТ				
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		

Сорбционная способность полученного при этом ГГОТ выше, чем при коагуляции золя аммиаком. Вероятно, сорбция повышается за счет терминальных OH⁻ групп, у которых протон замещен на ион Na⁺.

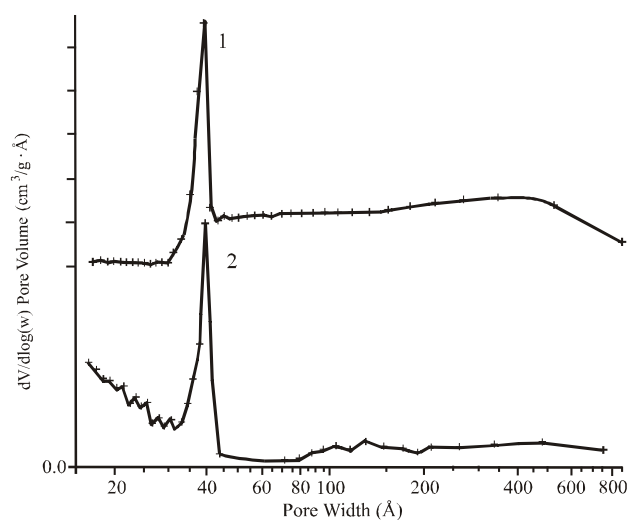


Рис. 3. Дифференциальные ВДН кривые распределения пор для ГГОТ, полученных при гелировании золя NaOH: 1 – 6.92 %; 2 – 5.94 %

Отмечено, что пористость ГГОТ, полученного при гелировании золя в натриевой щелочи, становится менее однородной по сравнению с ГГОТ, полученного при осаждении аммиаком (рис. 3).

4. Заключение

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 емкости ГГОТ за счет уменьшения в нем 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. 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 сорбционными и техническими характеристиками.

Литература

- Bonsack J.P.** Ion-exchange and surface properties of titania gels from Ti(IV) sulfate solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 4. p. 430-442, 1973.
- Ho L.N., Ishihara T., Ueshima S., Nishiguchi H., Takita Y.** Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 272, p. 399-403, 2004.
- Miliordos E., Harrison J.F., Hunt L.C.** Ab initio investigation of titanium hydroxide isotherms and their cations, TiOH^0 and HTiO^{0+} . *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 144111-1–144111-13, 2011.
- Shibata H., Mihara H., Mukai T., Ogura T., Kohno H., Ohkubo T., Sakai H., Abe M.** Preparation and formation mechanism of mesoporous titania particles having crystalline wall. *Chem. Mater.*, N 18, p. 2256-2260, 2006.
- Sugimoto T., Kojima T.** Formation mechanism of amorphous TiO_2 in organic solvent. 1. Roles of ammonia. *J. Phys. Chem.*, v. 112, p. 18437-18444, 2008.
- Zhang R., Gao L.** Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. *Mater. Res. Bull.*, N 37, p. 1659-1666, 2002.
- Zhu Y., Zhang L., Gao C., Cao L.** The synthesis of nanosized TiO_2 powder using sol-gel method with TiCl_4 as a precursor. *J. Mater. Sci.*, N 35, p. 4049-4054, 2000.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В.** Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение. *М., ЛКМ-пресс*, 88 с., 2011.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И.** Использование коллоидного титансодержащего прекурсора в технологии неорганического ионообменника. *Физика и химия стекла*, т. 38, № 4, с. 67-73, 2011.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.** Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. *Химическая технология*, № 6, с. 241-244, 2008.
- Годнев М.М., Мотов Д.Л.** Химия подгруппы титана. *СПб., Наука*, 175 с., 2006.
- Егоров Ю.В.** Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. *М., Атомиздат*, 200 с., 1975.
- Калинников В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И.** Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. *Апатиты, КНЦ РАН*, 225 с., 1999.
- Мотов Д.Л.** Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. *Апатиты, КНЦ РАН*, Ч. 1, 189 с.; Ч. 2, 154 с., 2002.
- Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клешев Д.Г., Денисова Т.Г., Бурмистров В.А.** Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. *М., Наука*, 186 с., 1986.
- Черных О.А., Бойчинова Е.С.** Влияние некоторых условий получения на ионообменные свойства гидратированной окиси циркония. *ЖПХ*, № 12, с. 2628-2632, 1971.
- Щукин Е.Д., Бессонов А.И., Паранский М.А.** Механические испытания катализаторов и сорбентов. *М., Наука*, 56 с., 1971.

References

- Bonsack J.P.** Ion-exchange and surface properties of titania gels from Ti(IV) sulfate solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 4. p. 430-442, 1973.
- Ho L.N., Ishihara T., Ueshima S., Nishiguchi H., Takita Y.** Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 272, p. 399-403, 2004.
- Miliordos E., Harrison J.F., Hunt L.C.** Ab initio investigation of titanium hydroxide isotherms and their cations, TiOH^0 and HTiO^{0+} . *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 144111-1–144111-13, 2011.
- Shibata H., Mihara H., Mukai T., Ogura T., Kohno H., Ohkubo T., Sakai H., Abe M.** Preparation and formation mechanism of mesoporous titania particles having crystalline wall. *Chem. Mater.*, N 18, p. 2256-2260, 2006.

- Sugimoto T., Kojima T.** Formation mechanism of amorphous TiO₂ in organic solvent. 1. Roles of ammonia. J. Phys. Chem., v. 112, p. 18437-18444, 2008.
- Zhang R., Gao L.** Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. Mater. Res. Bull., N 37, p. 1659-1666, 2002.
- Zhu Y., Zhang L., Gao C., Cao L.** The synthesis of nanosized TiO₂ powder using sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. J. Mater. Sci., N 35, p. 4049-4054, 2000.
- Gerasimova L.G., Maslova M.V.** Gidroksidy titana i kompozitsii na ih osnove. Poluchenie i primeneniye [Titanium hydroxides and composites on their basis. Production and applications]. M., LKM-press, 88 p., 2011.
- Gerasimova L.G., Maslova M.V., Nikolaev A.I.** Ispolzovanie kolloidnogo titansoderzhashego prekursora v tehnologii neorganicheskogo ionoobmennika [Colloid titania precursor in inorganic ion-exchange technology]. Fizika i himiya stekla, v. 38, N 4, p. 67-73, 2011.
- Gerasimova L.G., Maslova M.V., Schukina E.S.** Tehnologiya sfenovogo kontsentrata s polucheniem titanovyih soley [Technology sphene concentrate to obtain titanium salts]. Himicheskaya tehnologiya, N 6, p. 241-244, 2008.
- Godneva M.M., Motov D.L.** Himiya podgruppyi titana [Chemistry of the titanium subgroup]. SPb., Nauka, 175 p., 2006.
- Egorov Yu.V.** Statika sorbtzii mikrokomponentov oksigidratami [Static sorption of microcomponents with oxyhydrates]. M., Atomizdat, 200 p., 1975.
- Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I., Zaharov V.I.** Gidrometallurgicheskaya kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titano-redkometallnogo i alyumosilikatnogo syrya [Hydrometallurgical processing of complex unconventional titanium-rare metal and aluminosilicate raw materials]. Apatity, KNTs RAN, 225 p., 1999.
- Motov D.L.** Fiziko-himiya i sulfatnaya tehnologiya titano-redkometallnogo syrya [Physico-chemistry and sulphate technology of titanium-rare metal raw materials]. Apatity, KNTs RAN, Ch. 1, 189 p.; Ch. 2, 154 p., 2002.
- Pletnev R.N., Ivakin A.A., Kleshev D.G., Denisova T.G., Burmistrov V.A.** Gidratirovannyye oksidy elementov IV i V grupp [Hydrated oxides of elements of groups IV and V]. M., Nauka, 186 p., 1986.
- Chernykh O.A., Boychinova E.S.** Vliyanie nekotorykh usloviy polucheniya na ionoobmennyye svoystva gidratirovannoy okisi tsirkoniya [The effect of production regimes on ion-exchange properties of hydrated zirconium oxide]. ZhPH, N 12, p. 2628-2632, 1971.
- Schukin E.D., Bessonov A.I., Paranskiy M.A.** Mehanicheskie ispytaniya katalizatorov i sorbentov [Mechanical testing of catalysts and sorbents]. M., Nauka, 56 p., 1971.

Информация об авторах

Маслова Марина Валентиновна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, канд. техн. наук, стар. науч. сотрудник; Апатитский филиал МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения, e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Maslova M.V. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Cand. of Tech. Sci., Senior Researcher; Apatity Branch of MSTU, Department of Chemistry and Building Materials Science, e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Герасимова Лидия Георгиевна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН; Апатитский филиал МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения, докт. техн. наук, профессор, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Gerasimova L.G. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS; Apatity Branch of MSTU, Department of Chemistry and Building Materials Science, Dr of Tech. Sci., Professor, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Щукина Екатерина Сергеевна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник, e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Shchukina E.S. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Junior Researcher, e-mail: shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Князева Анастасия Игоревна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник

Knyazeva A.I. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Junior Researcher