

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального  
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»,  
Апатиты, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru*

Операция гранулирования порошкообразных материалов широко используется в химической технологии. Суть её состоит в уплотнении материалов с образованием агломератов. Гранулирование обеспечивает улучшение условий хранения веществ и упрощает процесс их транспортировки и дальнейшего использования. Неорганические сорбенты в виде гранул применяются при очистке питьевой и промышленной воды, стоков химических предприятий, а также жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации оборонных и гражданских объектов. При этом очистка осуществляется в проточных колоннах, работающих при длительной гидравлической нагрузке. Порошкообразные сорбенты в этих условиях уплотняются, что повышает гидравлическое сопротивление и снижает кинетику сорбции и эффективность очистки. В статье описаны результаты исследований по изучению условий гранулирования аморфного титанофосфатного прекурсора, выделенного при взаимодействии ортофосфорной кислоты и кристаллической соли титана (IV) –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , с использованием связующих компонентов – тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и силиката натрия. Установлено влияние природы связующего и показателя pH прекурсора на устойчивость гранул к механическому и гидравлическому воздействию. Показано, что грануляцию целесообразно проводить посредством обработки «кислого» прекурсора раствором силиката натрия, что сопровождается образованием и равномерным распределением в титанофосфатной матрице кремниевой кислоты в виде устойчивого золя, обеспечивающего «склеивание» частиц прекурсора и формирование из него методом экструзии материала в виде гранул. Последующая дегидратация гранул, осуществляемая в «мягких» условиях, способствует не только повышению их механической и гидравлической устойчивости, но и позволяет регулировать процесс формирования их поровой системы. Оптимизация условий обработки титанофосфатного прекурсора и правильный выбор связующего компонента обеспечивают получение гранулированного продукта с требуемыми эксплуатационными и сорбционными свойствами.

**Ключевые слова:** титанофосфатный прекурсор, кремнийсодержащее связующее, щелочная и кислотная среда, гранулирование, сорбент, устойчивость гранул

## OBTAINING GRANULAR SORBENT BASED ON TITANIUM PHOSPHATE

Gerashimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre  
of the Russian Academy of Sciences», Apatity, e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru*

The operation of granulating powdered materials is widely used in the chemical technology. Its essence is the compaction of materials with the formation of agglomerates. The granulation provides improved storage conditions for substances and simplifies the process of their transportation and further use. The inorganic sorbents in the form of granules are used in the purification of drinking and industrial water, wastewater from chemical enterprises, as well as liquid radioactive waste generated during the operation of defense and civilian facilities. In this case, cleaning is carried out in flow-through columns operating under prolonged hydraulic load. The powder sorbents in these conditions are compacted, which increases the hydraulic resistance and reduces the sorption kinetics and cleaning efficiency. The conditions of granulation of an amorphous titanophosphate precursor obtained during the interaction of orthophosphoric acid and a crystalline titanium salt (IV) –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were studied, using binders – tetraethoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  and sodium silicate. The influence of the nature of the binder and the pH of the precursor on the resistance of the granules to mechanical and hydraulic effects was determined. It was shown that granulation should be carried out by treating an «acidic» precursor with a solution of sodium silicate, which is accompanied by the formation and uniform distribution of silicic acid in the form of a stable sol in the titanophosphate matrix, which ensures the «gluing» of the precursor particles and the formation of granules from it. The subsequent dehydration of the granules, carried out in «mild» conditions, contributes not only to an increase in their mechanical and hydraulic stability, but also makes it possible to regulate the formation of their pore system. Optimization of the processing conditions of the titan-phosphate precursor and the correct choice of the binder component provide a granular product with the required operational and sorption properties.

**Keywords:** titan-phosphate precursor, silicon-containing binder, alkaline and acid medium, granulation, sorbent, granular stability

Операция гранулирования порошкообразных материалов широко используется в химической технологии. Суть её состоит в уплотнении материалов с образованием агломератов. Для проведения данного про-

цесса зачастую используются связующие вещества. Гранулирование обеспечивает улучшение условий хранения веществ и упрощает процесс их транспортировки и дальнейшего использования.

В частности, неорганические сорбенты в виде гранул применяются при очистке питьевой и промышленной воды, стоков химических предприятий, а также жидких радиоактивных отходов, образующихся при эксплуатации оборонных и гражданских объектов. При этом очистка осуществляется в проточных колоннах, работающих при длительной гидравлической нагрузке. Порошкообразные сорбенты в этих условиях уплотняются, что повышает гидравлическое сопротивление и снижает кинетику сорбции и эффективность очистки. Однако и гранулированные сорбционные материалы в процессе их эксплуатации могут разрушаться. Механическая прочность гранул зависит от способа подготовки материала к гранулированию и условий проведения самого процесса формирования гранул. В зависимости от требований, предъявляемых к конечному продукту, и технико-экономических соображений применяются различные способы гранулирования. Так, для пастообразных материалов, к числу которых относятся и объекты наших исследований, более пригодны методы формования и экструзии [1]. Достоинство последнего метода заключается в возможности формирования гранул с заданной пористостью посредством регулирования давления их формования. Зачастую для повышения прочности гранул в состав пасты вводят органическое или неорганическое связующее. Выбор связующего для сорбента весьма ограничен, поскольку присутствие дополнительных реагентов в их составе может повлиять на сорбционную активность, снизив её до нуля. Так, полистирол, полиметилметакрилат, полихлорвинил, фторсодержащие полимеры приводят к изменению пористости материалов, а последующая термообработка образцов сопровождается потерей их ионообменных свойств [2]. С другой стороны, введение неорганического связующего в пасту кремнефосфорсурьмяной матрицы [3] улучшает способность материала к грануляции без существенного изменения пористости образцов и, соответственно, их свойств. Авторы работы [4] в качестве неорганического связующего использовали силикат натрия в виде технического жидкого стекла, которое вводили не перед грануляцией, а при синтезе титанофосфатного прекурсора. Однако выбранные ими условия промывки прекурсора, в частности длительность обработки аморфных осадков водой, а также использование растворов карбоната натрия и (или) натриевой щелочи с концентрацией 50 г/л по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{NaOH}$ ) привело к частичному растворению кремниевого компонента, что вызвало снижение сорбционных

свойств материала и механической устойчивости получаемых гранул. При усовершенствовании условий промывки авторами работы [5] удалось получить сорбент в виде устойчивых гранул.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных получению титанофосфатных сорбентов [5–7], вопросу его гранулирования уделено недостаточное внимание.

Целью работы является получение гранулированного сорбента на основе фосфата титана с использованием связующего, исследование влияния природы связующего и pH титанофосфатного прекурсора на поверхностные и сорбционные свойства конечного продукта.

### Материалы и методы исследования

Объектом исследования служил аморфный титанофосфатный прекурсор, выделенный путем постепенного дозирования кристаллического титанового соединения аммоний титанилсульфата –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 30% раствор ортофосфорной кислоты. Расход реагентов соответствовал мольному соотношению  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 1:1.5$  [8]. Полученную суспензию перемешивали в течение 3 ч, после чего оставляли в покое на 12 ч. Образовавшийся осадок отделяли от жидкой фазы и промывали его 5% раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а затем водой. Полученный пастообразный титанофосфатный прекурсор имел pH 2.5 ( $\text{H}^+$ -форма прекурсора). Согласно данным химического анализа, ИК-спектроскопии и  $^{31}\text{P}$  ЯМР анализа состав полученного соединения можно представить как  $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для получения  $\text{Na}^+$ -формы проводили обработку  $\text{H}^+$ -формы прекурсора раствором соды с концентрацией 0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до достижения pH 6. Влажность прекурсора – 40–45 мас %.

В качестве связующих компонентов выбраны тетраэтоксисилан – ТЭС-  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и силикат натрия (СН). Чистота реагентов соответствует марке осч.

Предварительно раствор ТЭС подвергается гидролизу по известной методике [9, 10], предусматривающей порционное введение в него при перемешивании концентрированной соляной кислоты до массового соотношения растворов ТЭС: $\text{HCl} = 1:0.2$ , после чего раствор нагревается до 45–50 °С и выдерживается до образования текучей гелеобразной массы. Полученный связующий компонент (С) вводили в пасту титанофосфатного прекурсора (П) в количестве, соответствующем массовому отношению П:С = 1:0.1–0.2. После тщательного перемешивания обработанную пасту пропускали через гранулятор с диаметром формовочного блока – 1,5 мм, гранулы сушили при температуре 60–65 °С.

Силикат натрия использовали в виде раствора с концентрацией 50 г/л по  $\text{SiO}_2$ . Пасту прекурсора (П) помещали в раствор силиката натрия, заданного объема (Vc) до соотношения массы твердого и объема раствора равного П:Vc = 1:3, перемешивали в течение 2 ч, затем суспензию отфильтровывали и полученную пасту пропускали через гранулятор, гранулы сушили при температуре 60–65 °С.

Для характеристики поверхностных свойств порошка и гранул полученных сорбентов использовали анализатор поверхности TriStar 3020. Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом

ВЕТ по изотермам сорбции/десорбции азота. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу термодесорбции азота (ВЖН-метод), пористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot метод). Сорбционную емкость полученных материалов по отношению к выбранным одно- и двухвалентным катионам устанавливали в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фазы 1:200 при их контактировании в течение 24 ч. Содержание катионов в растворах после сорбции определялось на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC. Показатель рН водной вытяжки определяли иономером АНИОН 7000. Внешнее состояние гранул определяли визуально, а их устойчивость – органолептически, а также длительностью пребывания гранул в водной среде без их деградации.

### Результаты исследования и их обсуждение

Кислотная среда  $H^+$ -формы титанофосфатного прекурсора (рН 2.5) при его обработке гелеобразным связующим из ТЭС приводит к частичной пептизации частиц  $Si(OH)_4$  с образованием золя, что снижает вязкость связующего и способствует повышению его гомогенизации в матрице прекурсора и эффективности его гранулирующего воздействия. С повышением рН прекурсора ( $Na^+$ -форма) вязкость геля  $Si(OH)_4$  достаточно высокая, что препятствует его гомогенизации, и эффективность склеивания частиц прекурсора снижается. Также был проведен эксперимент по получению гранул  $Na^+$ -формы уже из просушенных гранул  $H^+$ -формы путем обработки их раствором соды. Данный прием привел

к снижению устойчивости исходных гранул. Результаты, представленные в табл. 1, подтверждают наше предположение о снижении эффективности работы связующего из ТЭС в нейтральной или слабокислотной среде.

Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что в выбранных для исследования условиях не удалось получить устойчивых гранул титанофосфатного сорбента, способного выдержать механическое и гидравлическое воздействие.

Определена сорбционная емкость гранулированного материала по катиону стронция, мг/г: 1 – 22; 3 – 126; 5 – 163,4. Отмечено, что гранулы, полученные с участием связующего из ТЭС, по окончании времени, предусмотренном в методике определения сорбции (24 ч), превратились в порошок (рис. 1).

Изучение возможности использования силиката натрия в качестве связующего при получении гранул базировалось на следующих предпосылках. Образование золя в виде кремниевой кислоты достигается контактированием разбавленных растворов силиката натрия  $Na_2SiO_3$  и минеральной кислоты, в частности  $H_3PO_4$ . Химическая реакция сопровождается образованием кремниевой кислоты в золь-гель состоянии и гидрофосфатов натрия –  $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$  [11]. Этот факт и использовался нами для формирования в составе титанофосфатного прекурсора связующего компонента. Стабилизатором связующего служит небольшой избыток  $Na_2SiO_3$  в системе.

Таблица 1

Получение гранулированного сорбента с использованием связующего из ТЭС

№ п/п	Характеристика прекурсора	рН	П:С по массе	рН после обработки	Характеристика устойчивости гранул (органолептически)
1	паста $H^+$ -форма	2.5	1:0.1	2.4	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 10 ч
2	паста $H^+$ -форма	2.5	1:0.2	2.4	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 9 ч
3	паста $Na^+$ -форма	6.0	1:0.1	5.8	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 1 ч
4	паста $Na^+$ -форма	6.0	1:0.2	5.8	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 1 ч
5	гранулы из $H^+$ -формы, переведены в $Na^+$ -форму	6.5	1:0.1	6.4	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 7 ч
6	гранулы из $H^+$ -формы, переведены в $Na^+$ -форму	6.5	1:0.2	6.3	Хрупкие, переходят в порошок в водной среде после контактирования в течение 7 ч



а)



б)

Рис. 1. Изображение гранул, полученных с использованием связующего из ТЭС: а) до сорбции; б) после сорбции (опыты 1–6)

**Таблица 2**

Получение гранулированного сорбента с использованием силиката натрия

№ п/п	Характеристика прекурсора	pH	П:V <sub>c</sub>	pH после обработки	Характеристика устойчивости гранул (органолептически)
1	паста H <sup>+</sup> -форма	2.5	1:3	10.0	Крепкие, не разрушаются после проведения сорбции
2	паста Na <sup>+</sup> -форма	6.5	1:3	11.4	Хрупкие, разрушаются на более мелкие фрагменты после проведения сорбции
3	гранулы H <sup>+</sup> -формы, переведены в Na <sup>+</sup> -форму	4.5	1:3	10.3	Крепкие, не разрушаются после проведения сорбции



а)



б)



в)

Рис. 2. Изображение гранул, полученных с использованием связующего – силиката натрия: а) до сорбции; б) после сорбции, опыты 1, 3; в) после сорбции, опыт 2

Устойчивость геля кремнекислоты при повышении pH более 10.9 снижается, что вызывает его коагуляцию с образованием осадка [12], который ухудшает свойства связующего. Отрицательное влияние повышенного показателя pH проявилось на результатах эксперимента 2, в кото-

ром гранулированию подвергалась паста Na<sup>+</sup>-формы. Полученные при этом гранулы обладали более низкой устойчивостью по сравнению с гранулами, формирующимися в условиях опытов 1 и 3 (рис. 2). На рис. 2 показано изменение состояния сорбента после сорбции.

Одним из факторов, определяющих сорбционное поведение материала, является его пористость. Грануляция сорбента может значительно менять текстурные свойства. Согласно полученным результатам, для всех исследуемых образцов изотерма адсорбции-десорбции имеет петлю гистерезиса в области относительных давлений 0,4–0,6, что характерно для плоских частиц [13], и представляет собой комбинацию H1 и H3 типа в соответствии с классификацией IUPAC (рис. 3). Отсутствие петли гистерезиса в области низких относительных давлений свидетельствует о присут-

ствии широких микро- и узких мезопор, при этом мезопоры являются доминирующими. Это подтверждается и кривыми распределения пор (рис. 4). Смещение максимума в гранулированном образце в область более высоких значений объясняется увеличением количества широких мезопор и заполнением микро- и узких мезопор при обработке кремнийсодержащим связующим. При этом уменьшается удельная поверхность и общий объем пор (табл. 3). Совокупность полученных результатов позволила представить синтезированные образцы как мезопористый фосфат титана.

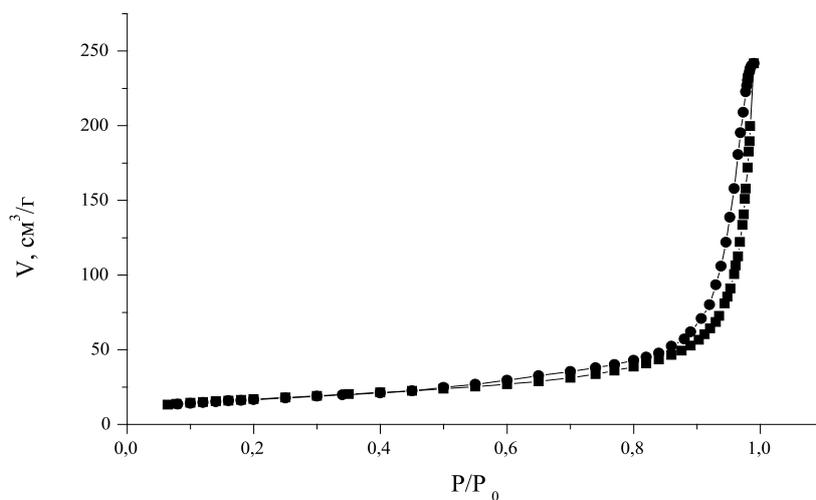


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота для образца 2

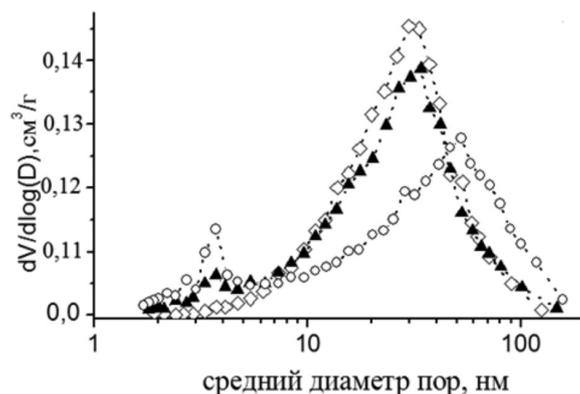


Рис. 4. ДЖН кривые распределения пор по объему для образцов 1 (□), 2 (▲) и 4 (○)

Таблица 3

Характеристика поровой системы сорбентов

Сорбенты по условиям табл. 2	Уд. поверхность, м²/г	Объем пор, см³/г	Диаметр пор (десорбция), нм
1. Na <sup>+</sup> форма (порошок)	109,8	0,34	9,81
2. H <sup>+</sup> форма (порошок)	103,16	0,27	9,74
3. Na <sup>+</sup> форма (гранулы)	44,2	0,15	12,27
4. H <sup>+</sup> форма (гранулы)	43,31	0,14	12,17

Определены сорбционные свойства порошкообразного и гранулированного титанофосфатного сорбента по отношению к катионам цезия и стронция (табл. 4). Содержание компонентов (по катионам Cs и Sr) в исходных растворах соответственно 1,5 и 1,0 г/л.

**Таблица 4**  
Сорбционная емкость сорбентов, мг/г

Сорбенты получены по условиям табл. 2	по Cs <sup>+</sup>	по Sr <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup> форма (порошок)	194	158
H <sup>+</sup> форма (порошок)	130	118
H <sup>+</sup> форма (гранулы)	166	132
Na <sup>+</sup> форма (гранулы)	183	171

Очевидно, что грануляция незначительно снижает сорбционные свойства продукта при существенном уменьшении общего объема пор и удельной поверхности. Вероятно, это связано с наличием активных центров на поверхности кремнегеля. В воде кремнегель имеет 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 [14], и реакцию депротонирования на поверхностных центрах можно представить следующим образом  $\equiv\text{SiOH} \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$ . Поверхностные группы  $[\equiv\text{SiOH}]^0$  и  $[\equiv\text{SiO}]^-$  являются потенциальными лигандами, т.е. могут входить в поверхностный комплекс, в котором акцептором является ион адсорбированного металла. При этом  $[\equiv\text{SiO}]^-$  является более активным лигандом, чем  $[\equiv\text{SiOH}]^0$ . С учетом вышесказанного можно предположить, что депротонированные активные центры силанольных групп играют определенную роль в сорбционных процессах за счет адсорбции ионов металлов по механизму поверхностного комплексообразования.

### Выводы

Изучены условия гранулирования аморфного титанофосфатного прекурсора, выделенного при взаимодействии ортофосфорной кислоты и кристаллической соли титана (IV) –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , с использованием связующих компонентов – тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и силиката натрия. Установлено влияние природы связующего и показателя pH прекурсора на устойчивость гранул к механическому и гидравлическому воздействию. Показано, что грануляцию целесообразно проводить посредством обработки «кислого» прекурсора раствором силиката натрия, что сопровождается образованием и равномерным распределением в титанофос-

фатной матрице кремниевой кислоты в виде устойчивого золя, обеспечивающего «склеивание» частиц прекурсора и формирование из него методом экструзии материала в виде гранул. Последующая дегидратация гранул, осуществляемая в «мягких» условиях, способствует не только повышению их механической и гидравлической устойчивости, но и позволяет регулировать процесс формирования их поровой системы. Оптимизация условий обработки титанофосфатного прекурсора и правильный выбор связующего компонента обеспечивают получение гранулированного продукта с требуемыми эксплуатационными и сорбционными свойствами.

*Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01522).*

### Список литературы

1. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 641–660.
3. Kolodynska D., Geca M., Skwarek E., Goncharuk O. Titania-coated silica alone and modified by sodium alginate as sorbents for heavy metal ions. Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13. No. 96. P. 1–12.
4. Maslova M.V., Gerasimova L.G. Sorption of non-ferrous metal cations on hydrated titanium dioxide. Non-ferrous metal. 2017. Т. 43. № 2. P. 27–32.
5. Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Nikolaev A.I., Pleshakov Yu.V. Optimizing the Technology of a Titanium Phosphate Sorbent Synthesis from Sulfate-Containing Titanium (IV) Solutions. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52. No. 5. P. 978–983.
6. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф. Функциональная роль аморфного кремнезема в составе композиционного титанофосфатного сорбента // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 1. С. 90–98.
7. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Коновалова Н.В. Влияние кремниевой кислоты на состав и свойства материала на основе композиционного фосфата титана // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 309–317.
8. Маслова М.В., Иваненко В.И., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л. Влияние способа синтеза на фазовый состав и ионообменные свойства фосфата титана // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 9. С. 1114–1122.
9. Антошкина Е.Г., Ракова О.В., Ефремов А.Н. Получение композитных гелей на основе тетраэтоксисилана, модифицированных неорганическими веществами // Исследования в области естественных наук. 2014. № 8. [Электронный ресурс]. URL: <http://science.snauka.ru/2014/08/8277> (дата обращения: 27.05.2019).
10. Мовчан Т.Г., Хамова Т.В., Шилова О.А., Плacheв Ю.А., Соколова Н.П., Горбунов А.М., Сажников В.А. Влияние состава и структуры эпоксилоксановой матрицы на спектральное поведение красителя нильский красный I. Золь-гель система на основе тетраэтоксисилана и смеси эпоксидных смол // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 1. С. 110–125.
11. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Коновалова Н.В. Влияние кремниевой кислоты на состав и свойства материала на основе композиционного фосфата титана // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 309–317.
12. Нигматулин Э.Н., Акчурин Х.И., Ленченкова Л.Е. Обоснование механизма гелеобразования в растворах полисиликатов натрия при действии кислот // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 375–382.
13. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface area and Porosity. 2-nd edition. London. 1982. 295 p.
14. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. Chem. Rev. 1965. V. 65. P. 177–183.
15. Александрова Л.К., Тихомолова К.П. Модель специфической адсорбции на кварце в аспекте химии комплексных соединений // Колл. журн. 1988. Т. 50. № 1. С. 100–107.