

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 541.183:544.723:66.067.12

ИВАНЕЦ
Андрей Иванович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕМБРАННЫХ, СОРБЦИОННЫХ И
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ
СИЛИКАТОВ И КАРБОНАТОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2017

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Научные консультанты:

Ратько Анатолий Иванович

член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией ГНУ «Институт общей
и неорганической химии НАН Беларуси»

Агабеков Владимир Енокович,

академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
директор ГНУ «Институт химии
новых материалов НАН Беларуси»

Официальные оппоненты:

Бильдюкевич Александр Викторович,

академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
директор ГНУ «Институт физико-органической
химии НАН Беларуси»

Лиштван Иван Иванович,

академик НАН Беларуси,
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник
ГНУ «Институт природопользования
НАН Беларуси»

Гриншпан Дмитрий Давидович,

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией растворов
целлюлозы и продуктов их переработки
Учреждения Белорусского государственного
университета «Научно-исследовательский
институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация:

Учреждение образования
«Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины»

Защита состоится «06» июня 2017 г. в 10⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8, юридический факультет, ауд. 407.

Телефон ученого секретаря: (+375 17) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « » мая 2017 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций

Е.А. Стрельцов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающее антропогенное воздействие на окружающую среду обуславливает актуальность исследований в области очистки жидких и газовых сред от сопутствующих нежелательных примесей. Повышенное содержание ионов тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов техногенного происхождения, мелкодисперсных взвешенных и коллоидных примесей являются одними из основных проблем, возникающих при очистке природных и технологических водных сред. Общемировые тенденции в области очистки воды показывают, что наиболее востребованными являются безреагентные технологии, основанные на применении мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов. Особое внимание уделяется использованию природного минерального сырья для их получения, что обуславливает актуальность проведения исследований по установлению физико-химических закономерностей получения мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов на основе широко распространенных природных кварцевых песков и доломита.

В литературе широко описаны закономерности получения керамических мембран на основе оксидов алюминия, циркония, титана, а также природных алюмосиликатных минералов. Однако данные по получению мембранных материалов на основе природного оксида Si(IV) преимущественно относятся к решению задач формования методом радиального изостатического прессования и изучению процессов спекания пористой керамики. При этом не установлено влияние природы связующих и выгорающих добавок, фазового и химического состава природного оксида Si(IV), условий формирования микро- и мезопористых оксидных и органоминеральных покрытий на физико-химические свойства получаемых мембранных материалов.

Природный доломит характеризуется низкой пористостью, невысокими сорбционными свойствами по отношению к ионам многовалентных металлов и каталитической активностью в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях. Получение эффективных сорбентов на его основе может быть осуществлено термической и/или кислотной активацией, а придание каталитических свойств путем модифицирования оксидами переходных металлов с развитой удельной поверхностью. Наиболее перспективным является получение оксидно-карбонатных и фосфатных сорбентов на основе природного доломита, при этом данные по влиянию основных факторов термообработки доломита на его физико-химические и сорбционные свойства, а также закономерности извлечения ионов многовалентных металлов из водных сред Ca, Mg-фосфатными сорбентами носят фрагментарный характер.

Mn-оксидные катализаторы применяются для окисления двухвалентного железа в водных средах. Однако они не обеспечивают эффективного окисления

Fe(II) при концентрациях более 15–20 мг/л, а также требуют периодической регенерации химическими реагентами. Вследствие основной природы поверхности и полной безопасности для здоровья человека доломит является перспективным носителем металлооксидных катализаторов для процессов водоочистки. Известно, что природа и структура подложки нанесенного катализатора оказывают существенное влияние на его каталитические свойства, вместе с тем, закономерности взаимодействия доломитовой подложки с оксидами Mn(III, IV) малоизучены, а данные о применении катализаторов на основе Cu, Mn-оксидных систем в процессах водоочистки практически отсутствуют.

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов, а также обоснованию их эффективности в процессах очистки природных и технологических водных сред от ионов токсичных металлов, радионуклидов $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{60}\text{Co}^{2+}$.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 № 585: п. 2.6. новые и усовершенствованные материалы и технологии водоподготовки и очистки питьевых, технических и сточных вод, газовых сред.

Основные этапы диссертационной работы выполнялись в рамках следующих научных программ и исследовательских проектов: «Синтез, изучение физико-химических свойств модифицированных природных и синтетических адсорбентов, органоинеральных композитов и мембранно-сорбционных материалов с иерархической пористой структурой и их использование в процессах водоподготовки и водоочистки» (задание 1.07 ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» 2011–2013 гг., № г.р. 20111926); «Синтез и физико-химические свойства неорганических адсорбентов, каталитически-активных и мембранных материалов для процессов очистки природных и технологических жидких сред» (задание 1.30 ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» 2014–2015 гг., № г.р. 20140283); «Разработка и изучение структурно упорядоченных неорганических адсорбентов, металлооксидных катализаторов и модифицированных керамических мембран» (задание 1.05 ГПНИ «Химические технологии и материалы» 2016–2020 гг., № г.р. 20160221); НИР «Разработать сорбционно-фильтрующие гранулированные материалы на основе природного

карбонатсодержащего сырья и мембранные материалы на основе природных силикатов и создать сорбционно-фильтрующий и микрофильтрационный модули для установки очистки «исторических» ЖРО» в рамках ГНТП «Ядерно-физические технологии для народного хозяйства Беларуси» 2010–2013 гг., № г.р. 20102817); проекта БРФФИ № X08М–048 «Нанесенные катализаторы окисления двухвалентного железа в водных средах» (2008–2010, № г.р. 20081800); проекта БРФФИ № X11К-070 «Новое поколение мембран, полученных золь-гель методом, для селективного извлечения ионов тяжелых металлов» (2011–2013, № г.р. 20113487); проекта БРФФИ № X13К-060 «Керамические мембраны с бифункциональным поверхностным слоем: получение, строение, свойства» (2013–2015 гг., № г.р. 20130993); проекта БРФФИ № X14МС-010 «Бескислотный гетерогенный синтез гранулированных фосфатных сорбентов на основе природного доломита» (2014–2016 гг., № г.р. 20142555); проекта БРФФИ X14МН-005 «Разработка керамических микрофильтрационных мембран на основе кремнеземов Монголии и Беларуси» (2014–2016 гг., № г.р. 20142557); проекта БРФФИ №X15МЛД-021«Металлооксидные катализаторы для очистки подземных вод: получение, свойства, применение» (2015–2017 гг., № г.р. 20151423); проекта БРФФИ № X15 УК/А-037 «Композиционные сорбенты на основе пористого керамического субстрата и органо-неорганических гибридных материалов» (2015–2017 гг., № г.р. 20151540).

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы – разработка физико-химических основ получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов для очистки природных и технологических водных сред.

Основными задачами исследования являются:

1. Выявить механизм структурообразования и формирования микрофильтрационных керамических мембран на основе природного оксида Si(IV) Беларуси и других стран.

2. Установить влияние условий термообработки доломита (температура, скорость нагрева, среда) на его химический и фазовый состав, физико-химические и сорбционные свойства по отношению к ионам Co^{2+} и радионуклиду $^{60}\text{Co}^{2+}$.

3. Установить сорбционные, кинетические и термодинамические закономерности извлечения ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} Ca, Mg-фосфатными сорбентами на основе природного доломита на примере модельных водных растворов и реальных сточных вод.

4. Определить сорбционные свойства фосфатов кальция и магния по отношению к ионам Sr^{2+} и радионуклидам $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ в зависимости от химического состава сорбентов, а также концентрации ионов Sr^{2+} , присутствия конкурирующих ионов Na^+ и Ca^{2+} , комплексобразующих реагентов (этилендиаминтетраацетата натрия и оксиэтилидендифосфоновой кислоты).

5. Выявить закономерности бескислотного фосфатирования доломита в зависимости от природы и концентрации растворов фосфатирующих реагентов, времени контакта и температуры обработки доломита, установить влияние условий получения продуктов фосфатирования на их сорбционные свойства по отношению к ионам многовалентных металлов.

6. Установить влияние условий термической активации природного доломита, природы и концентрации пропиточных растворов металлооксидных прекурсоров и температуры обработки на физико-химические свойства нанесенных Mn- и Cu-оксидных катализаторов.

7. Выявить закономерности формирования микро- и мезопористых оксидных покрытий Ti(IV) и Si(IV) на поверхности микрофильтрационных керамических мембран.

8. Определить условия формирования органоминеральных композиций на основе производных полигексаметиленгуанидина на поверхности керамических мембран, обеспечивающие их биоцидные свойства по отношению к облигатно аэробным *Micrococcus* sp. AA1.

Объекты исследования – природные кварцевые пески и мембранные материалы на его основе, природный, термически активированный и фосфатированный доломит, нанесенные на доломитовую подложку Mn- и Cu-оксидные катализаторы, золи оксидов Si(IV) и Ti(IV), полигексаметиленгуанидин содержащие органоминеральные композиции.

Предмет исследования – физико-химические закономерности получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов.

Выбор объектов и предмета исследования обусловлен возможностью разработки новых мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов эффективных в процессах очистки воды от коллоидных и механических примесей, ионов многовалентных металлов, радионуклидов $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на основе пористой силикатной керамики с микро- и мезопористыми оксидными и органоминеральными биоцидными покрытиями, а также доломита, термически активированного и модифицированного фосфатными соединениями и оксидами Mn(III, IV) и Cu(II).

Научная новизна работы. Установлено влияние фазового и химического состава природного кристаллического оксида Si (кварцевых песков) и природы связующих (соединения алюминия и кремния) и органических добавок на формирование пористой керамики на их основе, что позволило разработать микрофильтрационные керамические мембраны с характеристиками на уровне мировых аналогов.

Впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность фосфатов Ca и Mg неапатитовой структуры для очистки водных

растворов от ионов Sr^{2+} и радионуклидов $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Показано, что Ca,Mg-фосфатные сорбенты на основе природного доломита по сорбционно-селективным характеристикам существенно превосходят широко применяемый основной фосфат Ca (гидроксиапатит): по сорбционной емкости ионов Sr^{2+} более чем в 2,5 раза и по коэффициенту распределения радионуклидов $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ в 2,6–3,7 раз.

Впервые с использованием термически активированного доломита в качестве доступного источника Ca, Mg и водных растворов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 как фосфатирующих реагентов разработан экологически эффективный способ бескислотного синтеза Ca,Mg-фосфатных сорбентов ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} и Co^{2+} с характеристиками на уровне мировых аналогов.

Впервые предложены и получены каталитически активные материалы в реакции окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} на основе Cu, Mn - оксидных систем, что позволило разработать новые катализаторы обезжелезивания воды, превосходящие по своим характеристикам лучшие промышленные материалы (катализатор Pyrolox, США).

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние природы связующих и выгорающих добавок, фазового и химического состава природного кристаллического оксида Si(IV) на физико-химические свойства пористой керамики и микрофльтрационных мембран на его основе.

2. Результаты экспериментальных исследований влияния температуры, скорости нагрева и среды на физико-химические свойства активированного доломита, а также сорбцию ионов Co^{2+} и радионуклида $^{60}\text{Co}^{2+}$ из водных растворов.

3. Кинетические и термодинамические закономерности извлечения ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из модельных однокомпонентных водных растворов и многокомпонентных сточных вод Ca,Mg-фосфатными сорбентами, полученными кислотным способом из природного доломита.

4. Закономерности влияния концентрации ионов Sr^{2+} , конкурирующих ионов Na^+ и Ca^{2+} и комплексообразующих реагентов на сорбционные свойства фосфатов кальция и магния различного химического состава к ионам Sr^{2+} и радионуклидам $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$.

5. Способ бескислотного синтеза Ca,Mg-фосфатных сорбентов, включающий термическую активацию природного доломита с последующим взаимодействием с водными растворами NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . Физико-химические свойства получаемых сорбентов и их сорбционные характеристики к ионам Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} и Co^{2+} .

6. Влияние условий термической активации природного доломита, природы и концентрации пропиточных растворов металлооксидных прекурсоров и температуры обработки на физико-химические свойства и каталитическую

активность нанесенных Mn- и Cu-оксидных катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах.

7. Закономерности формирования микро- и мезопористых оксидных покрытий Ti(IV) и Si(IV) золь-гель методом на поверхности микрофильтрационных керамических мембран.

8. Биоцидные свойства керамических мембран, модифицированных органоминеральными композициями на основе производных полигексаметиленгуанидина, к облигатно аэробным *Micrococcus* sp. AA1.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно систематизированы и проанализированы литературные данные по теме диссертации, выполнено планирование эксперимента и решены поставленные задачи. Постановка цели и задач исследования, обсуждение полученных результатов и выводов проводились совместно с член-корр., д.х.н., профессором А.И. Ратько и академиком, д.х.н., профессором В.Е. Агабековым (ИХНМ НАН Беларуси). Отдельные положения по работе рассматривались с академиком В.С. Комаровым. Получение и исследование физико-химических свойств керамических мембран выполнено совместно с к.т.н. С.М. Азаровым, к.т.н. Т.А. Азаровой, н.с. С.В. Шемченком, формирование микро- и мезопористых оксидных покрытий на керамических мембранах и исследование адсорбционных свойств материалов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с к.х.н. Т.Ф. Кузнецовой, синтез и изучение фосфатных сорбентов с к.х.н. И.Л. Шашковой и к.х.н. Н.В. Китиковой, получение каталитически активных материалов с м.н.с. Е.А. Воронцом. Рентгенографический, термический и ИК-спектральный анализ состава и свойств изучаемых материалов выполнен с н.с. Л.В. Кульбицкой и н.с. О.А. Сычевой. Атомно-абсорбционный анализ водных растворов осуществлен с к.х.н. Ю.В. Матрунчик. Получение органоминеральных биоцидов, модифицирование поверхности керамических мембран выполнено с сотрудниками ИХНМ НАН Беларуси д.х.н. В.А. Тарасевичем и к.х.н. В.А. Добышем. Электронно-микроскопические исследования проведены в лаборатории физико-химических методов исследований БГТУ с к.х.н. В.Г. Лугиным.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований представлены и обсуждены на Международных научных конференциях и форумах и симпозиумах: XXIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, Беларусь, 2010), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011), II, III, IV Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Севастополь, Украина, 2012; Суздаль, Россия, 2014; Ереван, Армения, 2016), II, III, IX Международный водно-химический форум (Минск, Беларусь, 2012, 2014, 2016), 6 Международная

конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения» (Минск, Беларусь, 2012), Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны» (Владимир, Россия, 2013; Нижний Новгород, Россия, 2016), Международная научная конференция «Сахаровские чтения: экологические проблемы XXI-го века» (Минск, Беларусь, 2013), Международная научно-практическая конференция «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека» (Минск, Беларусь, 2013), Всероссийская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (Санкт-Петербург, Россия, 2014), Международная молодежная конференция «Инновационные подходы в области науки» (Цахкадзор, Армения, 2014), Международная научная конференция «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья» (Ашхабад, Туркменистан, 2014), XVIII International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chisinau, Moldova, 2015), Международная конференция по химии и химической технологии (Ереван, Армения, 2015), Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, Россия, 2015), IX Всероссийская конференция (с международным участием) «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, Россия, 2016), Ukrainian conference with international participations "Chemistry, Physics and Technology of Surfaces" (Kyev, Ukrain, 2016), II Всероссийская конференция с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности» (Клязьма, Россия, 2016), 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry (Chisinau, Moldova, 2017), 92nd DKG Annual Meeting and Symposium on High Performance Ceramics (Berlin, Germany, 2017).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 75 научных работ, в том числе: 1 монография (12,4 авторского листа), 3 главы в книгах, 31 статья в научных рецензируемых изданиях (17,6 авторского листа), 6 статей в материалах Международных научных конференций, 31 тезисов докладов, 1 патент и 2 заявки на патент Республики Беларусь. Общий объем опубликованных работ составляет 34,1 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, библиографического списка и шести приложений. Работа изложена на 313 страницах, включает 63 таблицы на 30 страницах и 111 иллюстраций на 75 страницах. Библиография включает список использованных источников из 435 наименований на 35 страницах и 75 публикаций соискателя на 9 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** описаны основные подходы к получению и регулированию структуры и свойств керамических мембранных материалов. Отмечено, что природный оксид Si(IV) представляет интерес в качестве материала пористой керамики и микрофльтрационных мембран, а золь-гель синтез является наиболее перспективным методом для формирования на поверхности керамических мембран функциональных покрытий. При этом в литературе практически не описаны закономерности получения керамических мембран на основе природного оксида Si(IV), а данные по влиянию условий формирования их поверхности микро- и мезопористых оксидных и органоминеральных покрытий фрагментарны.

Рассмотрены и обобщены имеющиеся данные о получении сорбционных материалов на основе природного карбонатного сырья – доломита. Термическая обработка может увеличить его сорбционные характеристики по отношению к ионам многовалентных металлов, однако систематических исследований по влиянию условий термообработки доломита на его сорбционные свойства не проводилось. Отмечено, что доломит является доступным источником Ca и Mg и может использоваться для синтеза фосфатных сорбентов на их основе. Однако данные о применении фосфатов Ca и Mg в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов и радионуклидов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ограничены гидроксиапатитом, фосфаты Ca неапатитовой структуры малоизучены в процессах извлечения ионов металлов, а данные о сорбционных свойствах фосфатов Mg практически отсутствуют.

Катализаторы окисления Fe(II) в водных средах представляют собой материалы на основе оксидов Mn(III, IV), которые эффективно обеспечивают очистку воды при концентрациях Fe(II) менее 20 мг/л. Это обуславливает актуальность получения новых каталитически активных материалов для очистки природных вод. Высказано предположение, что высокоэффективные катализаторы окисления двухвалентного железа могут быть получены на основе Cu, Mn-оксидных систем, нанесенных на термически активированный доломит. В литературе практически отсутствуют данные по влиянию условий приготовления доломитового носителя, концентрации и состава Cu- и Mn-оксидных прекурсоров и режимов термообработки на физико-химические свойства нанесенных катализаторов.

Сформулированы цель и задачи исследования, включающие разработку физико-химических основ получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов на основе природных силикатов и карбонатов для очистки природных и технологических водных сред.

Во **второй главе** приведены методики получения керамических мембранных материалов на основе природного кварцевого песка, а также коллоидных растворов, используемых для формирования микро- и мезопористых оксидных и органоминеральных биоцидных покрытий. Описаны методы исследования физико-химических (пористости, размера пор, удельной поверхности, механической прочности) и эксплуатационных (производительности по дистиллированной воде, устойчивости к биообрастанию) свойств получаемых мембранных материалов.

Описаны методики активации природного доломита в интервале температур 700-900 °С и исследования сорбционных свойств по отношению к стабильным и радиоактивным ионам кобальта в статических и динамических условиях с использованием модельных водных растворов. Математическую обработку результатов проводили по известным сорбционным (Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Биленгмюра и др.) и кинетическим (псевдопервого и псевдвторого порядка, пленочной и внутривастичной диффузии) моделям.

Фосфатированием термически активированного доломита ортофосфорной кислотой и фосфатами натрия различной степени замещенности, а также его растворением в азотной кислоте с последующим осаждением фосфатом аммония получали Са, Mg-фосфатные сорбенты. Влияние условий сорбции (концентрация сорбента и ионов металлов, pH и температура раствора, время контакта) изучали в статических и динамических условиях с использованием модельных и реальных водных сред, загрязненных ионами многовалентных металлов или $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$.

Нанесенные Cu, Mn-оксидные катализаторы получали пропиткой гранул термически активированного доломита водными растворами солей металлооксидных прекурсоров с последующей их термообработкой в интервале температур 200–600 °С. Активность синтезированных катализаторов в реакции окисления Fe(II) в водных средах оценивали по степени перевода Fe(II) в Fe(III).

Состав, структуру и свойства получаемых материалов изучали с использованием физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (ASAP 2020, Micromeritics, США), рентгенофазового анализа (ADVANCE D8, Bruker, Германия), ИК-спектроскопии (FTIRM 2000, Midac, Швейцария), дифференциально-термического анализа (STA-409, Netzsch, Германия), спектрофотометрии (SP880, Metertech, Тайвань), атомно-эмиссионного (iCAP 6300, Thermo Electron Corporation, США) и атомно-абсорбционного анализа (ContrAA 300, Analytic Jena, Германия), сканирующей электронной микроскопии (JSM-5610 LV, JEOL, Япония) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (JED-2201, JEOL, Япония).

Третья глава посвящена получению микрофильтрационных мембранных материалов на основе природных кварцевых песков различных месторождений и изучению их физико-химических свойств.

Показано влияния природы связующих на основе соединений алюминия и кремния на пористость, механическую прочность и гидролитическую устойчивость пористой керамики. Все образцы имеют близкие значения пористости – 33–37 %. Наиболее высокой механической прочностью на сжатие обладают материалы на основе алюмосиликатного связующего (35 МПа), при этом только они не теряют прочность после 3 ч кипячения в воде. Образцы на основе силикатного связующего утрачивают 67 % прочности, а керамика, полученная из алюмината натрия, не выдерживает тест на кипячение (таблица 1).

Таблица 1. – Физико-химические свойства образцов пористой керамики

Связующее	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа		Потеря прочности, %
		Исходная	После кипячения	
Силикат натрия	33	18	6	67
Алюминат Натрия	37	6	–	100
Алюмосиликат натрия	34	35	35	0

Влияние природы связующих на механическую прочность керамических материалов обусловлено их различным химическим составом и структурой формируемых межчастичных контактов. Так, образцы на основе алюмината натрия имеют рыхлую структуру связующего, а в случае силиката натрия присутствуют микротрещины и дефекты-пустоты, что и обуславливает низкую механическую прочность керамики. При использовании алюмосиликата натрия формируется бездефектная структура связующего, что по-видимому, и обеспечивает наиболее высокую механическую прочность материалов на его основе (рисунок 1).

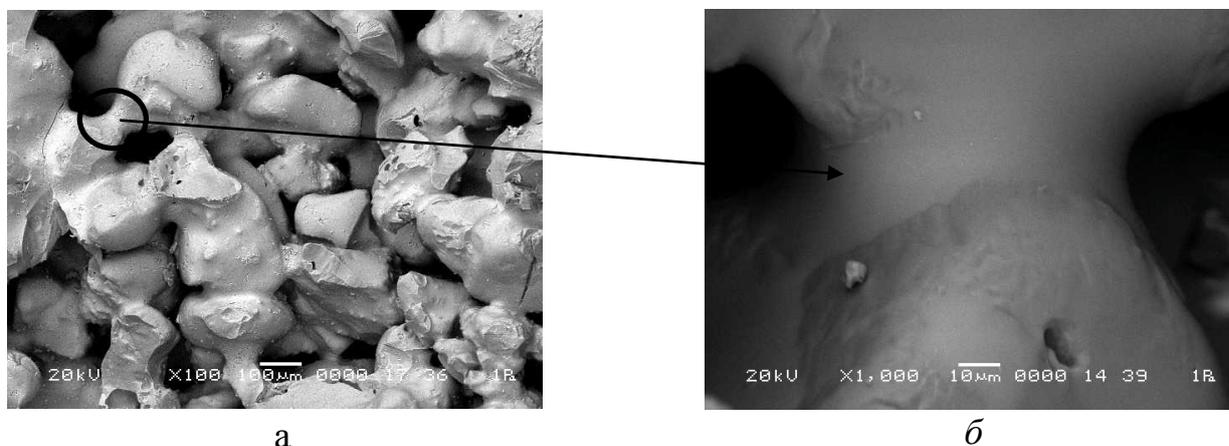


Рисунок 1. – СЭМ изображения (а) керамики на основе алюмосиликатного связующего ($\times 100$) и (б) межчастичного контакта ($\times 1000$)

С увеличением концентрации алюмосиликатного связующего от 7 до 15 масс.%, наблюдается монотонное снижение величины пористости, что обусловлено блокированием части объема пористого пространства материалом связующего. Механическая прочность образцов экстремально зависит от концентрации связующего – максимальной прочностью обладают образцы с содержанием алюмосиликата натрия 10–12 масс.% (рисунок 2).

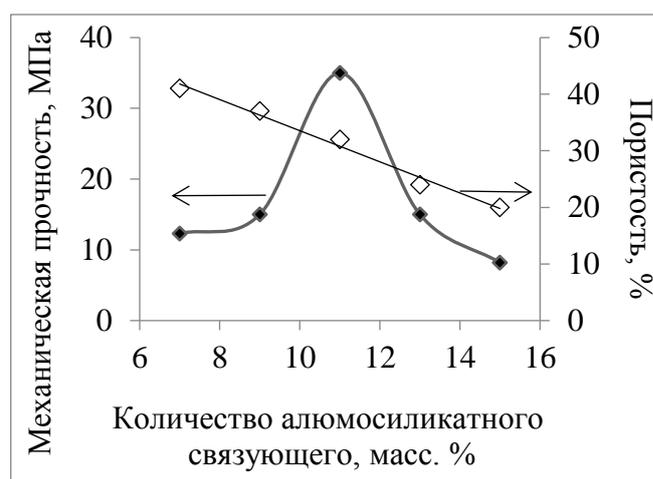


Рисунок 2. – Зависимость механической прочности и пористости образцов от количества алюмосиликатного связующего

Применение выгорающих добавок является одним из эффективных методов регулирования пористой структуры керамики. С использованием крахмала, пшеничной муки, микроцеллюлозы, технической сажи получены керамические образцы на основе природного оксида Si(IV). Вне зависимости от природы выгорающей добавки пористость прямо пропорциональна, а механическая прочность обратно пропорциональна ее содержанию в керамической смеси. В случае технической сажи не удается достичь высокой пористости >30 % при сохранении механической прочности, позволяющей в дальнейшем использовать керамику в баромембранных процессах. При введении более 5,0 масс. % крахмала в состав керамики образцы теряют свою целостность. Применение пшеничной муки и микроцеллюлозы позволяет получать образцы пористой керамики с широким диапазоном пористости и механической прочности (рисунок 3).

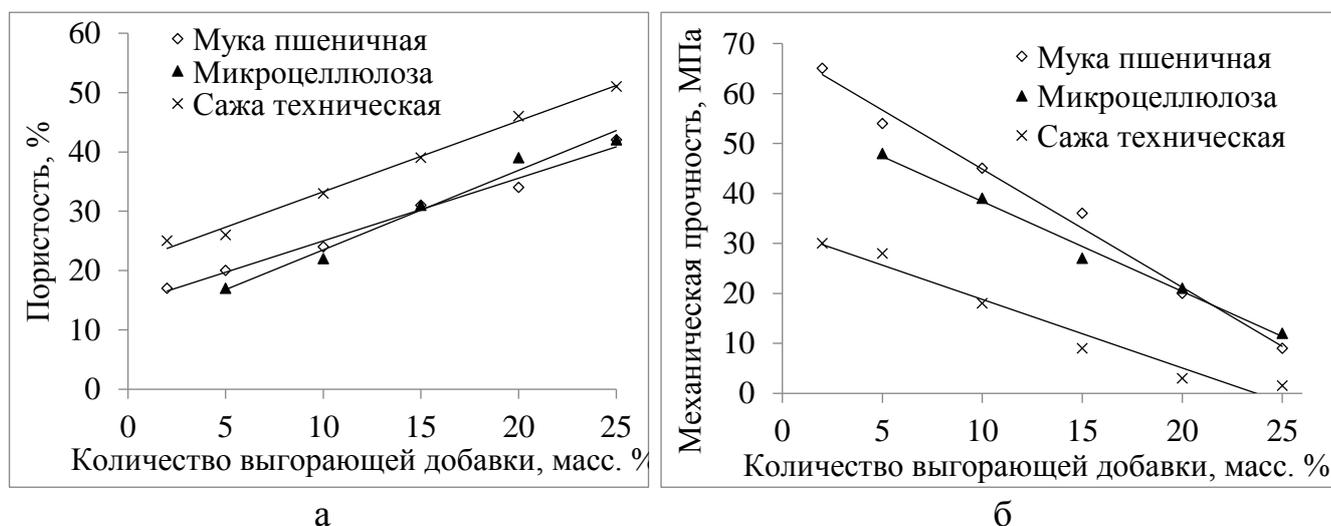


Рисунок 3. – Зависимость пористости (а) и механической прочности (б) образцов от количества выгорающей добавки

Наилучшим сочетанием пористости (более 30%) и механической прочности (35 МПа) обладают образцы крупнопористой (размер пор 20–100 мкм) керамики на основе природного оксида Si(IV) с содержанием алюмосиликатного связующего 10–12 масс.% и выгорающей добавки (муки) 12–15 масс.%.

Микрофльтрационные мембранные слои наносили с использованием суспензии мелкодисперсного кристаллического оксида Si(IV) в водном растворе алюмосиликатного связующего различной концентрации – промежуточный слой формировали с использованием частиц 40–70 мкм, а последующие мембранные – 1,0–40 мкм. Содержание оксида Si(IV) в суспензии составляло 30–50 масс. %. Концентрация алюмосиликатного связующего в суспензии оказывает существенное влияние на транспортные характеристики образцов, о чем свидетельствует прямо пропорциональное снижение производительности керамических мембран с увеличением содержания связующего. Производительность керамических образцов изменяется более чем в 20 раз, от 6 до 142 м³/(ч×м²×бар), с уменьшением концентрации связующего от 50 до 5 масс.% соответственно.

Таблица 2. – Характеристики микрофльтрационных керамических мембран

Концентрация связующего, масс.%	Производительность по воде, м ³ /(ч×м ² ×МПа)	Средний размер пор, мкм
Подложка	2900	67,4
5	142	3,6
10	125	3,3
20	84	3,8
30	61	4,0
40	28	5,5
50	6	5,9
10*	126	3,5
10**	58	3,1

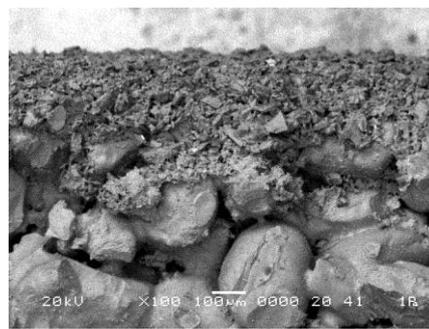
* образец получен однократным нанесением водной суспензии (промежуточный слой)

** образец получен трехкратным нанесением (промежуточный и два мембранных слоя)

При увеличении числа наносимых слоев от одного до трех производительность мембран по воде уменьшается от 126 до 58 м³/(ч×м²×МПа), средний размер пор практически не изменяется (3,5–3,1 мкм) (таблица 2). Такое изменение транспортных характеристик полученных мембран с ростом числа наносимых слоев обусловлено увеличением толщины формируемого слоя. В результате двукратного последовательного нанесения суспензии оксида Si(IV) с размером частиц 40–70 мкм и 1,0–40 мкм на крупнопористую керамическую подложку формируется бездефектный однородный мембранный слой толщиной 150–300 мкм (рисунок 4).



а



б

а – поверхность, б – излом

Рисунок 4. – СЭМ изображения образца мембраны, полученного из кварцевого песка Беларуси (×100)

Фазовый и химический состав природных кварцевых песков существенно зависит от их месторождения, что обуславливает различия в свойствах пористой керамики и мембранных материалов на их основе. Наиболее высокое содержание кварца (85–100 масс.%) выявлено в природных песках Беларуси, Вьетнама, Саудовской Аравии и Туркменистана, а в кварцевых песках Азербайджана, Монголии и Катара от 48 до 72 масс. %. Основными сопутствующими примесями являются карбонаты (кальцит, доломит, арагонит) и алюмосиликаты (микроклин, альбит, флоготип) (таблица 3).

Таблица 3. – Фазовый состав кварцевых песков и свойства керамических образцов

Страна месторождения	Фазовый состав, масс. %		Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа
	Кварц	Иное		
Беларусь	99	гематит Fe_2O_3 – 1	34,0	35,0
Азербайджан	48	кальцит $CaCO_3$ – 48; силлиманит $KAlSi_3O_8$ – 3; арагонит $CaCO_3$ – 1; флогопит $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ – 1	-*	-*
Катар	62	силлиманит Al_2SiO_5 – 14; кальцит $Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$ – 10; гипс $CaSO_4$ – 8; онортоклаз $(Na, K)(Si_3Al)O_8$ – 6	32,8	6,1
Вьетнам	99	альбит $NaAlSi_3O_8$ – 1	31,3	24,8
Саудовская Аравия	92	каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ – 5; кальцит $Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$ – 3	27,5	25,6
			27,2**	48,4**
Монголия	72	альбит $NaAlSi_3O_8$ – 22; микроклин $KAlSi_3O_8$ – 3; флогопит $K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH, F)_2$ – 3	33,2	13,6
			28,5***	30,5***
Туркменистан	88	микроклин $KAlSi_3O_8$ – 8; нонтронит $Na_{0.3}Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ – 3; монтмориллонит $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ – 1; следы мусковита, клинохлора и ортоклаза	29,3****	20,8****
			23,0***	55,6***

* образцы потеряли целостность при спекании

** состав керамики оптимизирован для кварцевого песка Саудовской Аравии

*** состав керамики оптимизирован для кварцевого песка Монголии

**** большая часть образцов расслоилась

Керамические образцы получали с использованием фракции с размером частиц 200–630 мкм. На основе песков Катара, Вьетнама, Саудовской Аравии, Монголии и Туркменистана с составом аналогичным для песка Беларуси формируется пористый материал (керамика) с пониженной прочностью. Это обусловлено химическим взаимодействием сопутствующих карбонатных и алюмосиликатных минералов в природных кварцевых песках с алюмосиликатным связующим. Оптимизация состава керамической смеси позволила достигнуть характеристик получаемых материалов, сопоставимых с образцами из песка Беларуси, только для кварцевого сырья Монголии и Саудовской Аравии, при этом в первом случае образцы имеют более низкую механическую прочность, а во втором – пористость (таблица 3).

С целью уменьшения отрицательного влияния полевых шпатов, входящих в состав природного сырья (на примере песка месторождения Монголии), при формировании мембранных слоев вводили добавки кварца, фракции 1,0–40 мкм в количестве 5–50 масс.%. Нанесение промежуточного слоя из частиц размером 40–70 мкм приводит к заметному уменьшению среднего размера пор образцов и соответственно – производительности по воде. Дополнительное введение 15–35 масс.% кварца позволяет получить мембраны со средним размером пор 5,3 мкм и производительностью по воде 460–480 м³/(ч×м²×МПа) (таблица 4).

Таблица 4. – Характеристики керамических образцов

Образец	Средний размер пор, мкм	Производительность по воде, м ³ /(ч×м ² ×МПа)	Прочность на разрыв, МПа
Подложка	20,6	890	1,0
Подложка с промежуточным слоем	12,6	830	0,52
Подложка с промежуточным и мембранным слоями			
<i>Дополнительное содержание кварца, %</i>			
0	4,3	363	0,25
5	5,6	323	0,48
15	5,3	480	0,50
35	5,3	463	0,48
50	7,8	447	0,50

Проведенные исследования позволили установить, что присутствие карбонатных примесей в составе природных кварцевых песков приводит к существенному уменьшению механической прочности пористой керамики, а алюмосиликатные минералы взаимодействуют с оксидом Si(IV) и алюмосиликатным связующим, что обуславливает уменьшение как механической прочности, так и производительности по воде мембранных материалов.

Мембранные материалы, помимо традиционных областей применения, таких как процессы очистки и сепарации жидких и газовых сред, находят все более

широкое применение при решении сорбционных, каталитических и ряда других задач. Для этого осуществляют формирование на их поверхности покрытий в виде оксидов с развитой поверхностью, органоминеральных композиций, органических покрытий с заданными функциональными группами и др. Полученные микрофильтрационные мембраны модифицировали путем формирования на их поверхности микро- и мезопористых оксидных кремнеземсодержащими покрытий и органоминеральных биоцидных композитов на основе полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

Формирование *Ti,Si-оксидных композитов* осуществляли золь-гель методом совместным гидролизом алкоксидов Si (IV) и Ti (IV) с различным соотношением Ti/Si в присутствии темплата – хлорида цетилпиридиния (ЦПХ). При молярном соотношении $0,8:0,2 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,4:0,6$ в присутствии ЦПХ формируется текстура сложных оксидов Si (IV) и Ti (IV) с бимодальной мезопористостью и четко выраженным преобладающим диаметром мезопор около 3 нм, удельной поверхностью 90–155 м²/г и объемом пор 0,14–0,32 см³/г. При молярных соотношениях $0,4:0,6 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,2:0,8$, частицы упаковываются менее равномерно, приводя к формированию мезопористых сложных оксидов с более высокими значениями удельной поверхности 189–293 м²/г, объема пор 0,54–0,58 см³/г и диаметром мезопор в диапазоне 5–80 нм (таблица 5).

Таблица 5. – Адсорбционные свойства Ti/Si ксерогелей

Ti/Si, моль/моль	ЦПХ, масс. %	A _{ВЕТ} , м ² /г	A _L , м ² /г	A _{micro} , м ² /г	V _{ВЛН} , см ³ /г	D _{ВЛН} , нм
0:1,0	нет	130	170	120	0,012	5
0,2:0,8	нет	190	260	80	0,53	15
0,4:0,6	нет	145	205	65	0,28	10
0,6:0,4	нет	120	165	50	0,14	8
0,8:0,2	нет	90	125	25	0,13	10
1,0:0	нет	8	12	1	0,04	26
0:1,0	5	840	1180	340	0,13	4
0,2:0,8	5	295	410	115	0,52	15
0,4:0,6	5	155	220	65	0,31	10
0,6:0,4	5	90	125	35	0,13	8
0,8:0,2	5	110	155	25	0,15	7
1,0:0	5	10	16	1	0,06	29

Формирование *Ti,Si-оксидных* покрытий осуществляли погружением керамической подложки в золь оксидов Si (IV) и Ti (IV) при молярном соотношении Ti:Si = 0,4:0,6. Для очистки поверхности от нежелательных загрязнений и увеличения количества поверхностных гидроксильных групп за счет гидролиза Si-O-Si групп с образованием поверхностных Si-OH групп, керамическую матрицу предварительно обрабатывали смесью 30% H₂O₂ и концентрированной H₂SO₄.

Обработка керамики смесью H_2O_2 и H_2SO_4 в течение 1–2 ч приводит к существенному увеличению площади поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$ и незначительному повышению объема пор $V_{\text{ВЛHdes}}$ Ti/Si мембран. Более длительная обработка матрицы в течение 17–24 ч приводит к двукратному увеличению площади поверхности микропор A_{micro} от 30 до 70 m^2/g и объема пор от 0,15 до 0,32 cm^3/g . При этом площадь поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$ изменяется незначительно. Вне зависимости от времени обработки диаметр пор $D_{\text{ВЛHdes}}$ составляет 6–8 нм (таблица 6).

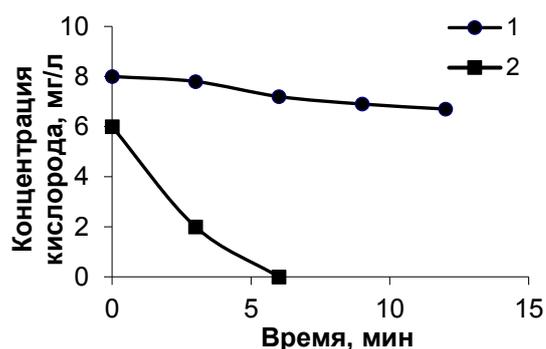
Таблица 6. – Адсорбционные свойства Ti/Si мембран, полученных при различной продолжительности обработки керамической матрицы смесью H_2O_2 и H_2SO_4 .

Образец	Время обработки, ч	$A_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	A_L , m^2/g	A_{micro} , m^2/g	$V_{\text{ВЛHdes}}$, cm^3/g	$D_{\text{ВЛHdes}}$, нм
1	нет	75	125	10	0,14	7
2	0,5	70	105	15	0,16	8
3	1	145	205	45	0,14	6
4	2	145	210	30	0,15	6
5	17	140	205	25	0,27	7
6	24	160	225	70	0,32	8

Установленные закономерности модифицирования керамических мембран микро- и мезопористыми Ti,Si-оксидными покрытиями открывают перспективу получения на их основе мембранно-сорбционных и мембранно-каталитических материалов для селективной сорбции ионов металлов и радионуклидов, а также каталитического окисления органических соединений в водных средах.

Методом “горячего окунаения” (hot coating) при 170–180 °С на поверхности микрофльтрационных керамических мембран сформированы *органоминеральные биоцидные покрытия* на основе ПГМГ, триполифосфатов и пирофосфатов алюминия и ионов Cu^{2+} .

Отметим низкое потребление кислорода клетками *Micrococcus sp. AA1* при выдерживании совместно с модифицированной мембраной (образец 1), в то время как для контрольной мембраны (образец 2) уже после 6 мин в питательном растворе кислород не обнаружен (рисунок 5). Это свидетельствует о том, что высокая биоцидная активность по отношению к тестовым клеткам *Micrococcus sp. AA1* проявляется только у модифицированных керамических мембран, что особенно важно при очистке питьевой воды.



1 – модифицированная мембрана, 2 – контрольный образец

Рисунок 5. – Потребление кислорода облигатно аэробными *Micrococcus sp. AA1* в зависимости от времени выдерживания с образцами мембран

Четвертая глава содержит результаты экспериментальных исследований термического разложения природного доломита, а также обоснование условий получения носителя Mn- и Cu-оксидных катализаторов и закономерности сорбции ионов Co^{2+} из водных растворов активированным доломитом.

Термическая обработка доломита является основным этапом его активации для последующего использования в качестве сорбента, носителя катализаторов и других целей. Несмотря на то, что разложение карбонатов кальция и магния достаточно детально описано в научной литературе, современные представления о механизме распада доломита имеют существенные различия и по-разному интерпретируются исследователями.

Нужно отметить, что разложение природного доломита протекает в две стадии. Первая (790–820 °С) приводит к образованию MgO и CaCO₃ и является практически необратимым диффузионно-контролируемым процессом. Вторая протекает при температуре 850–880 °С, что соответствует превращению CaCO₃ в CaO, является обратимой и подчиняется закону формальной кинетики реакций первого порядка. При этом энергия активации первой стадии значительно выше, чем второй – 180 и 130 кДж/моль соответственно. Увеличение температуры прокаливания от 700 до 900 °С приводит к значительной потере массы (Δm), уменьшению насыпной плотности (d) и механической прочности (S), и в тоже время увеличению рН водной вытяжки и водопоглощения (W) (таблица 7). Установленные изменения физико-химических свойств доломита при его термической активации, безусловно, будут оказывать влияние на его сорбционные свойства.

Таблица 7. – Физико-химические свойства доломита

Обозначение образца	Температура	Δm , %	рН	d , г/см ³	W, %	S, Н
Д	Исходный	0	9,4	1,42	6	106
Д-700	700°С	18	11,4	1,14	16	44
Д-800	800°С	25	12,5	1,09	19	28
Д-900	900°С	47	12,9	0,76	53	-*

*Ниже предела чувствительности прибора

Так, образец Д-900 обладает наиболее высокими значениями коэффициента распределения ($1,5\text{--}1,7 \times 10^3$ см³/г), степени извлечения (80–100%) радионуклида $^{60}\text{Co}^{2+}$ и суммарной удельной активности ($7,7 \times 10^4$ Бк/г), которая для данного образца превышает более чем в 400 раз соответствующую характеристику исходного природного доломита (таблица 8). Таким образом, положительное влияние температуры синтеза доломитовых сорбентов на их сорбционные характеристики по отношению к радионуклиду $^{60}\text{Co}^{2+}$, позволяет предположить о возможности применения данных материалов для извлечения стабильных ионов Co^{2+} из водных растворов.

Таблица 8. – Коэффициенты распределения $^{60}\text{Co}^{2+}$ и суммарная удельная активность доломитовых сорбентов

Образец сорбента	Д	Д-700	Д-800	Д-900
Коэффициент распределения, $K_d \times 10^{-3}$, см ³ /г	<0,1	0,6	1,3	1,7
Суммарная удельная активность, $A \times 10^{-4}$, Бк/г	0,017	0,72	1,5	7,7

При равновесной концентрации ионов Co^{2+} 50–60 мг/л все изотермы сорбции ионов Co^{2+} образцами термически активированного доломита выходят на плато, что свидетельствует о достижении максимальной сорбционной емкости изученных сорбентов (рисунок 6). При этом с увеличением температуры от 700 до 900 °С происходит существенный рост сорбционной емкости доломита – от 8 до 500 мг/г.

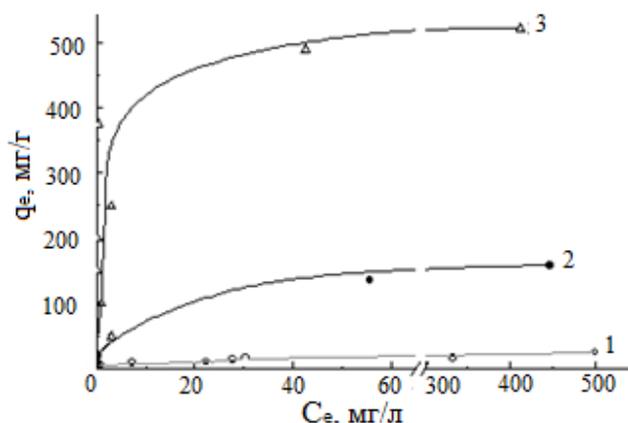


Рисунок 6. – Изотермы сорбции Co^{2+} образцами Д-700 (1), Д-800 (2) и Д-900 (3)

Установленное поведение образцов модифицированного доломита в сорбционных процессах объясняется их составом и, как следствие, различными химическими свойствами. Сорбент Д-700 обладает основными свойствами, рН водной вытяжки для него составляет 11,4. Сорбенты Д-800 и Д-900, содержащие больше оксида магния, а также оксид кальция (Д-900) – материалы с более выраженными основными свойствами, значения рН водной вытяжки для Д-800 и Д-900 составляют 12,5 и 12,9 соответственно. Известно, что осаждение $\text{Co}(\text{OH})_2$ начинается при рН 6,6–7,6, а заканчивается при рН 9,2. Учитывая это, можно предположить, что образцы Д-800 и Д-900 выполняют преимущественно функцию твердого “осадителя”. Это подтверждается результатами РФА, согласно которым основным продуктом взаимодействия Д-700 с водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ является основной карбонат кобальта $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$, а в случае Д-800 и Д-900 – гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Для всех сорбентов наблюдается быстрый рост количества поглощенных ионов Co^{2+} на начальной стадии в течение 0–35 мин. При времени контакта 100–125 мин поглощение ионов Co^{2+} снижается и практически не изменяется. Несмотря на более низкую сорбционную емкость образца Д-700 по сравнению с Д-800 и Д-900, для него максимальное поглощение ионов Co^{2+} достигается быстрее – в течение 60–75 мин (рисунок 7).

В соответствии с предлагаемым механизмом хемосорбции Co^{2+} сорбентами на основе термически модифицированного доломита, рассчитанные из кинетических данных с использованием уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка, коэффициенты корреляции показывают, что процесс с высокой степенью достоверности описывается уравнением псевдвторого порядка, что подтверждает протекание химической реакции в ходе сорбции (таблица 9).

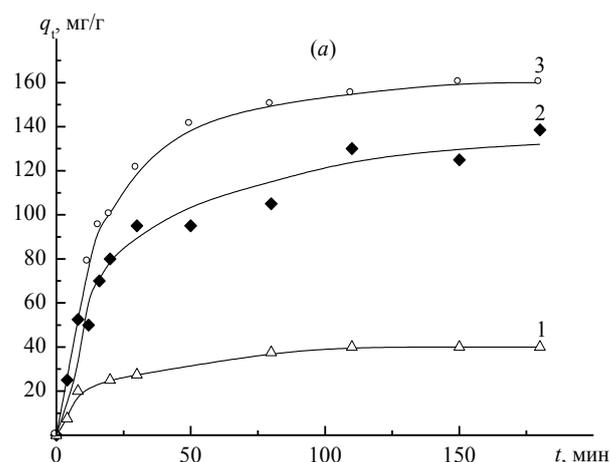


Рисунок 7. – Кинетические кривые поглощения ионов Co^{2+} сорбентами Д-700 (1), Д-800 (2) и Д-900 (3)

Таблица 9. – Параметры кинетических уравнений моделей псевдопервого и псевдвторого порядка

Образец	Уравнение псевдопервого порядка		Уравнение псевдвторого порядка	
	$k_1 \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2 \times 10^3, \text{г}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	R^2
Д-700	2,51	0,944	1,85	0,997
Д-800	2,12	0,876	0,41	0,989
Д-900	2,74	0,981	0,51	0,999

Наибольшее значение константы скорости адсорбции (k_2) наблюдается для образца Д-700, в то время как для Д-800 и Д-900 величина k_2 в 3,5–4 раза меньше. Это может быть обусловлено различной скоростью образования продуктов сорбции – основного карбоната кобальта $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ для Д-700 и Д-800, Д-900 соответственно.

В пятой главе исследованы сорбционные, кинетические и термодинамические закономерности извлечения ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из модельных водных растворов фосфатными сорбентами, полученными кислотным и бескислотным фосфатированием природного доломита.

Сорбент ФД-1, полученный взаимодействием 20%-ной H_3PO_4 с доломитом, и ФД-2 – растворением доломита в азотной кислоте с последующим осаждением фосфатом аммония, представляют собой смесь кристаллических гидратированных гидрофосфатов кальция и магния и рентгеноаморфное вещество соответственно (рисунок 8).

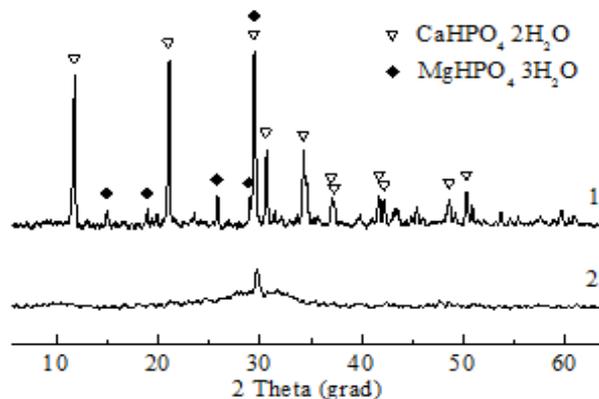


Рисунок 8. – Рентгенограммы ФД-1 (1) и ФД-2 (2)

Наличие гидрофосфатов в составе ФД-1 подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 9): присутствуют полосы, относящиеся как к фосфатному октаэдру ($520\text{--}580$ и $950\text{--}1140\text{ см}^{-1}$), так и к группе HPO_4^{2-} (787 , 876 , 1212 и 1400 см^{-1}), что полностью соответствует типичному спектру для гидрофосфатов кальция и магния. ИК-спектр образца ФД-2 содержит не только характеристические полосы фосфатных групп при 570 и 1000 см^{-1} , но также полосы NH_4^+ -группы при 1380 , 1435 и 1470 см^{-1} .

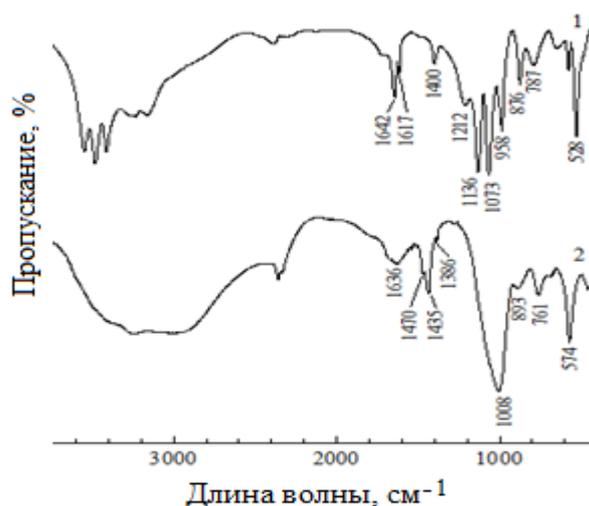


Рисунок 9. – ИК-спектры ФД-1 (1) и ФД-2 (2)

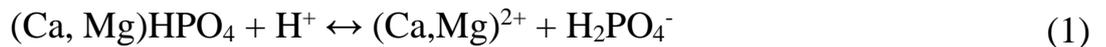
На эту же область приходятся характеристические полосы для CO_3^{2-} -групп. Широкие размытые полосы при $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ относятся к водородным связям вода–фосфат или вода– NH_4^+ -группа. Форма спектра подтверждает аморфность сорбента. Таким образом, состав сорбентов ФД-1 и ФД-2 можно описать брутто формулами $\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Удельная поверхность ФД-1, рассчитанная одно- и многоточечным методом ВЕТ, составляет $19 (A_{\text{sp}})$ и $22\text{ м}^2/\text{г} (A_{\text{ВЕТ}})$, объем мезопор, определенный по адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы – $0,069 (V_{\text{sp ads}})$ и $0,080\text{ см}^3/\text{г} (V_{\text{sp des}})$ соответственно, средний размер пор – $14 (D_{\text{sp ads}})$ и $16\text{ нм} (D_{\text{sp des}})$. Для ФД-2 аналогичные величины удельной поверхности и объема пор составляют 49 и $54\text{ м}^2/\text{г}$, $0,182$ и $0,238\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Средний диаметр пор ФД-2, рассчитанный методом ВЈН, находится в интервале $15\text{--}19\text{ нм}$ (таблица 10).

Таблица 10. – Адсорбционные характеристики ФД-1 и ФД-2

Сорбент	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		Диаметр пор, нм	
	A_{sp}	$A_{\text{ВЕТ}}$	$V_{\text{sp ads}}$	$V_{\text{sp des}}$	$D_{\text{sp ads}}$	$D_{\text{sp des}}$
ФД-1	19	22	0,069	0,080	14	16
ФД-2	49	54	0,182	0,238	15	19

Полученные фосфатные сорбенты представляют интерес для извлечения токсичных ионов металлов из водных сред. Наиболее высокая степень извлечения ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из однокомпонентных водных растворов сорбентом ФД-1 достигается при $\text{pH } 2,0\text{--}3,5$, концентрации сорбента 10 г/л и времени контакта $10\text{--}15$ мин. Предложен механизм извлечения ионов металлов, включающий стадии растворения-осаждения (1–3), согласно которому уменьшение pH способствует частичному растворению сорбента.



где $\text{M}^{2+} - \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Co^{2+} .

Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} образцом ФД-1 из однокомпонентных растворов можно отнести к разновидности типа L, по классификации Джайлса, при этом только изотерма сорбции ионов Ni^{2+} имеет асимптотическое плато. Это свидетельствует о том, что максимальная сорбционная емкость сорбента не достигается (рисунок 10, а). Вместе с тем такой ход изотермы может быть получен в результате сложения двух изотерм Ленгмюра. Изотерма сорбции Pb^{2+} характеризуется вертикальным начальным участком и относится к типу Н, используемому для описания сорбции веществ с очень высоким сродством к сорбенту. В отличие от вышеперечисленных изотерм, форма изотермы сорбции Cd^{2+} имеет более сложный характер – тип S.

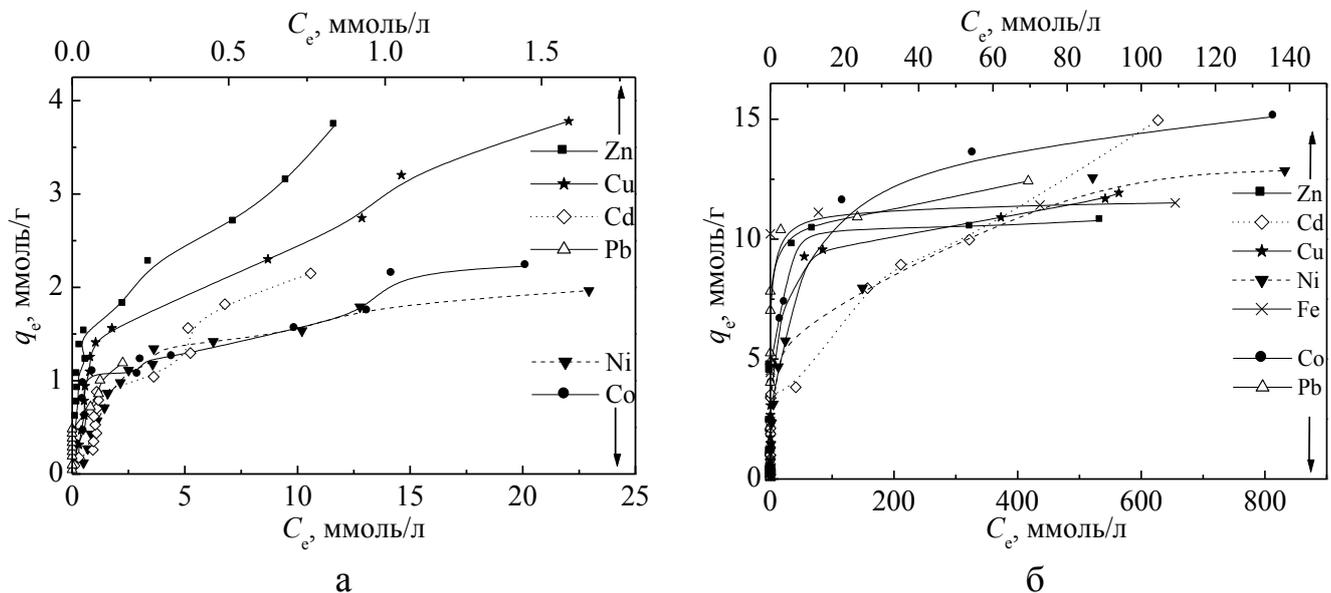


Рисунок 10. – Изотермы сорбции ионов металлов ФД-1 (а) и ФД-2 (б)

Для сорбента ФД-2 удаление ионов Fe^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} более чем на 90 % наблюдается при концентрации сорбента 2,0 г/л. Достаточно высокая степень извлечения Zn^{2+} и Cd^{2+} достигается при концентрации сорбента 5,0 г/л. Принимая во внимание то, что при концентрации сорбента 10 г/л удаление практически всех изученных ионов достигает 100%, эта концентрация сорбента выбрана в качестве оптимальной. Максимальное извлечение всех катионов происходит в интервале рН от 2,0 до 5,0. Отметим, что такие значения рН наиболее часто фиксируются для сточных вод. Практически через 5 мин такие ионы, как Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} , полностью удаляются. В то же время скорость поглощения Co^{2+} и Ni^{2+} относительно медленная и максимальное удаление этих металлов из раствора достигается после 48 ч контакта.

Изотермы сорбции ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} образцом ФД-2 относятся к Н-типу, по классификации Джайлса (рисунок 10, б). Это случай, когда поглощение настолько эффективно, что в разбавленных растворах остаточная концентрация металлов следовая и трудно определяемая. Адсорбционная активность по отношению к ионам металлов возрастает с увеличением их ионного радиуса. Ряд селективности металлов для ФД-2 при низких концентрациях (100 мг/л) можно представить как $Ni^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} \approx Fe^{2+} \approx Cu^{2+} \approx Cd^{2+} \approx Pb^{2+}$, а при более высоких концентрациях – $Zn^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+} < Co^{2+}$.

Сорбционная емкость Са, Mg-фосфатных сорбентов по отношению к ионам Co^{2+} и Ni^{2+} намного меньше, чем к другим 3d-металлам – 12–15 ммоль/г. Это может быть обусловлено влиянием различных временных факторов. Так, поглощение ионов Co^{2+} сорбентом ФД-1 является двухэтапным процессом. Вначале, в течение первых 30–90 мин, происходит быстрое поглощение катионов Co^{2+} с последующей более медленной фазой вплоть до достижения равновесия после 60–120 мин контакта сорбента с раствором (рисунок 11, а). Поглощение ионов Co^{2+} сорбентом ФД-2 имеет аналогичный характер, как и для ФД-1, но отличается уменьшением периода достижения равновесия и увеличением степени извлечения ионов Co^{2+} уже в начале процесса (рисунок 11, б).

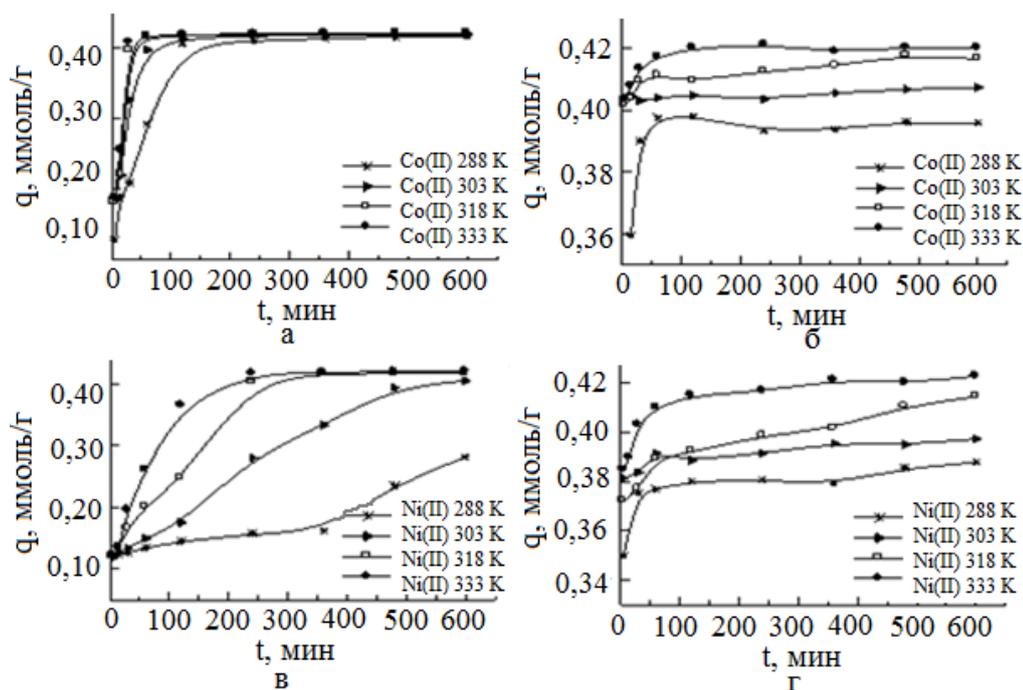


Рисунок 11. – Зависимость сорбции ионов Co^{2+} (а, б) и Ni^{2+} (в, г) сорбентами ФД-1 (а, в) и ФД-2 (б, г) от температуры

Следует отметить, что для ФД-2 наблюдается более выраженная дифференциация значений равновесной емкости в зависимости от температуры, чем для ФД-1. При поглощении катионов Ni^{2+} сорбентом ФД-1 время достижения равновесия уменьшается от 600 до 240 мин при температуре 30 и 60 °С соответственно. Кинетическая кривая для температуры 15 °С при 360 мин

выходит на плато, что обусловлено диффузионными затруднениями. При более высоких значениях t наблюдается существенное увеличение сорбционной емкости без достижения максимума сорбции (рисунок 11, в). Для сорбента ФД-2 обнаруживается резкое увеличение сорбционной емкости по отношению к ионам Ni^{2+} в течение 15–20 мин с последующим достижением максимума сорбции. Увеличение температуры сопровождается ростом сорбционной емкости без изменения хода кинетических кривых (рисунок 11, г).

Наибольшее значение коэффициента корреляции R^2 практически для всех систем металл-сорбент получено при использовании в качестве модели уравнения псевдвторого порядка. Исключение составляет извлечение ионов Ni^{2+} сорбентом ФД-1 при температурах 15–45 °С. В данном интервале температур наибольший коэффициент корреляции получен для модели псевдопервого порядка. Это свидетельствует о двух разных механизмах извлечения ионов Ni^{2+} сорбентом ФД-1 при низких (15–45 °С) и повышенных (60 °С) температурах. Сопоставление полученных кинетических параметров и характеристик пористой структуры сорбентов ФД-1 и ФД-2 свидетельствует, что более высокие значения констант скорости сорбции сорбентом ФД-2 могут быть обусловлены его более развитой пористой структурой – удельные поверхности по ВЕТ составляют 22 и 54 м²/г для ФД-1 и ФД-2 соответственно. Положительные значения ΔH° означают, что сорбционный процесс является эндотермическим (таблица 11).

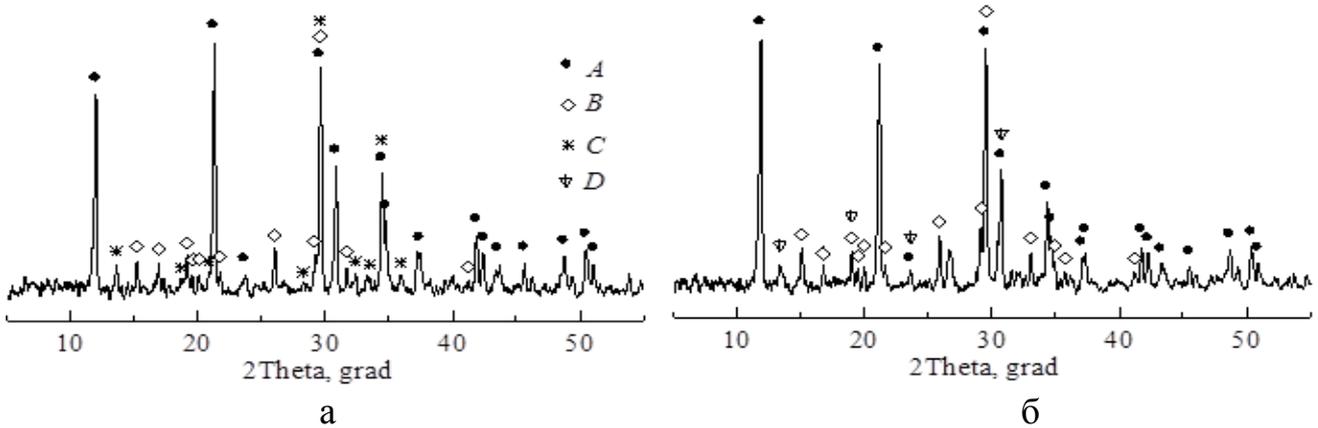
Таблица 11. – Термодинамические параметры сорбции Co^{2+} и Ni^{2+}

Металл/ Сорбент	T , К	ΔG , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(К×моль)	R^2
Co^{2+} / ФД-1	288	-9,5	-10,3	12,9	78	0,959
	303	-10,9				
	318	-12,1				
	333	-12,9				
Co^{2+} / ФД-2	288	-6,3	-7,4	35,2	143	0,992
	303	-8,0				
	318	-10,5				
	333	-12,7				
Ni^{2+} / ФД-1	288	-5,4	-6,8	36,4	145	0,916
	303	-7,4				
	318	-10,5				
	333	-11,7				
Ni^{2+} / ФД-2	288	-5,5	-6,7	44,6	172	0,919
	303	-7,5				
	318	-9,5				
	333	-13,4				

Вместе с тем эндотермический характер сорбционного процесса и увеличение поглощения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} с повышением температуры характерны для хемосорбционного процесса. Отрицательные значения ΔG° , а также положительные значения ΔS° характеризуют сорбционный процесс на

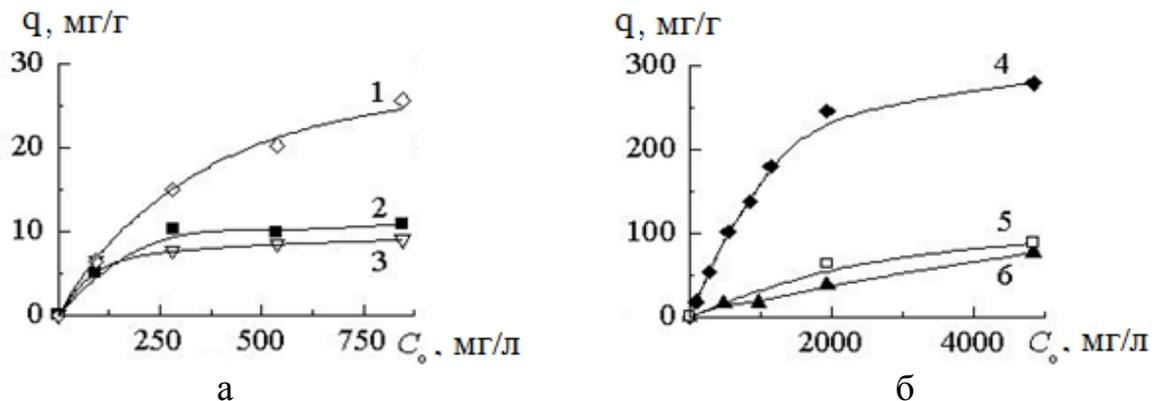
обоих сорбентах в отношении извлекаемых ионов как самопроизвольный и приводящий к увеличению разупорядоченности системы.

Протекание химической реакции при извлечении ионов Co^{2+} и Ni^{2+} Ca, Mg-фосфатными сорбентами подтверждают данные РФА. Особенно отчетливо прослеживается образование новых фаз в продуктах взаимодействия хорошо кристаллизованного сорбента ФД-1 с обоими катионами (рисунок 12). В случае сорбента ФД-2, представляющего собой рентгеноаморфное соединение, в продуктах сорбции хорошо различимы лишь фазы дигидрата гидрофосфата кальция и октагидрата фосфата никеля.



A – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; B – $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; C – $\text{Co}_7(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$; D – $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Рисунок 12. – Рентгенограммы ФД-1 после сорбции $\text{Co}(\text{II})$ (а) и $\text{Ni}(\text{II})$ (б)

Гидроксиапатит (ГА) характеризуется высоким средством к ионам стронция. Фосфаты кальция и особенно магния неапатитовой структуры могут оказаться перспективными и в процессах извлечения ионов стронция из раствора. Тем не менее, фосфаты магния вообще не изучались в этих процессах. Фосфаты кальция неапатитовой структуры – гидрофосфат кальция (ГФК) и трикальцийфосфат (ТКФ) – малоактивны в отношении ионов стронция, максимальное поглощение которых составляет 10,9 мг/г, а значение емкости ГА более чем вдвое больше и равна 25,7 мг/г (рисунок 13 а).



q – адсорбция ионов Sr^{2+} , мг/г; C_0 – исходная концентрация Sr^{2+} , мг/л
Рисунок 13. – Изотермы сорбции ионов Sr^{2+} образцами ГА (1), ТКФ (2), ГФК (3), ГФМ (4), ФД-2 (5) и ТМФ (6)

По сравнению с фосфатами кальция сорбционная емкость магнийсодержащих фосфатов (тримагнийфосфат – ТМФ, гидрофосфат магния – ГФМ и ФД-2) по ионам стронция существенно больше, поэтому изучение сорбционных характеристик этих сорбентов проводили в более концентрированных растворах (рисунок 13б). В этой группе фосфатов наибольшей сорбционной емкостью обладает ГФМ. Поглощение ионов Sr^{2+} гидрофосфатом магния резко возрастает с увеличением концентрации стронция в исходных растворах, достигая предельного значения 280 мг/г, что превосходит соответствующие значения для фосфатов кальция более чем в 10 раз.

Результаты, полученные при исследовании поглощения ионов стабильного стронция из водных растворов, в целом коррелируют с результатами исследования поглощения радиоизотопа $^{90}\text{Sr}^{2+}$ различными фосфатами, при этом в первом случае сорбционный процесс происходит в растворах с концентрацией 10–5000 мг/л, а во втором – с микроколичествами изотопа $^{90}\text{Sr}^{2+}$. Сравнение сорбционных свойств фосфатов кальция различного состава по отношению к изотопам стронция свидетельствует о том, что их активность закономерно возрастает при переходе от ГФК к ГА, т.е. по мере увеличения основных свойств сорбента и снижения растворимости образующихся фосфатов стронция.

В ряду изученных фосфатов резко выделяются по эффективности извлечения изотопов стронция фосфатные сорбенты ФД-1 и ФД-2, полученные на основе природного доломита. Так, для кислых фосфатов на основе доломита (ФД-1), содержащих ГФМ, коэффициент распределения по сравнению с фосфатами кальция увеличивается почти в 10 раз, а для средних фосфатов с ТМФ (ФД-2) – в 6 раз и составляет $4,7 \times 10^3$ и $5,4 \times 10^3$ см³/г соответственно (таблица 12).

Таблица 12. – Степень извлечения (S) и коэффициенты распределения (K_d) радионуклида $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на Са и Mg фосфатных сорбентах ($V/m = 1000$ мл/г)

Сорбент	$A_{\text{исх}} \times 10^{-3}$, Бк/см ³	$A_{\text{равн}} \times 10^{-3}$, Бк/см ³	S , %	$K_d \times 10^{-3}$, см ³ /г
ГФК	5,03	3,00	40,3	0,7
ТКФ	5,03	2,56	49,1	1,0
ГА	5,03	1,18	76,4	3,2
ФД-1	51,4	8,97	82,6	4,7
ФД-2	51,7	8,43	83,7	5,4

Реальные сточные воды и жидкие радиоактивные отходы содержат значительные количества растворенных солей кальция и органических соединений (ПАВ и комплексонов, например, ЭДТА и ОЭДФ), что необходимо учитывать. Сорбционная способность всех изучаемых сорбентов по отношению к ионам стронция в водных растворах на фоне CaCl_2 , как в присутствии комплексонов, так и в их отсутствие, существенно уменьшается в сравнении с водными растворами (таблица 13). Значение K_d стронция между твердой и жидкой

фазами составляет в солевых растворах $(0,1-1,4) \times 10^2$ см³/г, а значение степени извлечения – от 4 до 35%. В то же время магнийсодержащие сорбенты (ГФМ, ФД-1 и ФД-2), значительно превосходят фосфаты кальция по сорбционной активности в солевых растворах. По эффективности поглощения ⁸⁵Sr²⁺ в солевых растворах фосфаты располагаются в ряд: ГФК = ТКФ < ГА < ФД-1 < ГФМ ≈ ФД-2.

Таблица 13. – Значения степени извлечения (*S*) и коэффициентов распределения (*K_d*) радионуклида ⁸⁵Sr²⁺ на Ca и Mg фосфатных сорбентах (*V/m* = 250 мл/г)

Образец	Состав раствора							
	H ₂ O		CaCl ₂		CaCl ₂ + ЭДТА		CaCl ₂ + ОЭДФ	
	<i>S</i> , %	<i>K_d</i> × 10 ⁻² , см ³ /г	<i>S</i> , %	<i>K_d</i> × 10 ⁻² , см ³ /г	<i>S</i> , %	<i>K_d</i> × 10 ⁻² , см ³ /г	<i>S</i> , %	<i>K_d</i> × 10 ⁻² , см ³ /г
ГФК	56	3,2	6	0,2	4	0,1	8	0,2
ТКФ	57	3,3	7	0,2	6	0,2	11	0,3
ГА	92	38,0	10	0,3	14	0,4	16	0,5
ГФМ	75	7,5	34	1,3	31	1,1	32	1,2
ФД-1	37	1,5	12	0,4	12	0,3	14	0,4
ФД-2	97	99,3	31	1,1	34	1,3	35	1,4

Методами РФА, ИК-спектроскопии и рН-метрии показано, что повышенные сорбционные свойства магнийсодержащих фосфатных сорбентов обусловлены участием ионов Sr²⁺ в процессах перекристаллизация фосфатов магния в фосфаты кальция. Различное влияние ОЭДФ и ЭДТА на сорбцию стронция изученными фосфатными сорбентами обусловлено ингибирующим действием ОЭДФ на кристаллизацию фосфата кальция, образующегося при взаимодействии фосфатов магния с модельным раствором.

Методики химического осаждения фосфатных сорбентов ФД-1 и ФД-2 включают в себя стадии растворения в фосфорной кислоте или ее смеси с азотной кислотой и последующее их осаждение фосфатом аммония при рН 9–10, что обуславливает многостадийность и длительность процесса получения данных сорбентов, а также приводит к образованию большого количества жидких отходов, содержащих фосфорную кислоту, ионы аммония и другие соединения, вредные для окружающей среды. Указанных недостатков лишен разработанный новый способ бескислотного синтеза Ca, Mg-фосфатных сорбентов, заключающийся в предварительной термической активации природного доломита при 800 °С с последующей его обработкой “мягкими” фосфатирующими реагентами – водными растворами NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ и Na₃PO₄.

Максимальное поглощение фосфора доломитом из 0,2 М водных растворов указанных реагентов уменьшается от 2,5–3,0 до 0,75 ммоль/г при переходе от одно- и двух- к трехзамещенному фосфату натрия, что обусловлено различным значением рН их водных растворов. В случае использования NaH₂PO₄ и Na₂HPO₄ в течение первых 8 ч процесс фосфатирования сопровождается образованием аморфных фосфатов и основного карбоната магния, выдерживание которых в

маточном растворе более 8 ч приводит к кристаллизации среднего фосфата магния для NaH_2PO_4 и $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ для Na_3PO_4 . Для системы доломит – Na_3PO_4 наблюдается образование $\text{MgCa}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Полученные бескислотным фосфатированием материалы являются эффективными сорбентами ионов многовалентных металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Sr^{2+}), их сорбционная емкость достигает 5,8–6,7 ммоль/г. Эффективность извлечения ионов металлов гранулированными сорбентами в зависимости от природы фосфатирующего реагента можно расположить в ряд: $\text{Zn}^{2+} > (\text{Cd}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+}) > (\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$; $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$ $\gg \text{Sr}^{2+}$; $(\text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ для NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 соответственно. Полученные сорбенты обеспечивают извлечение 90–95% ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} и Co^{2+} при очистке многокомпонентного водного раствора с концентрацией каждого металла 5 мг/л в динамическом режиме при линейной скорости пропускания раствора 10 м/ч.

Различие сорбционно-селективных свойств сорбентов обусловлено химическим составом их поверхностного слоя – преимущественно фосфатного для NaH_2PO_4 и оксидно-фосфатного для Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 (таблица 14).

Таблица 14. – Содержание Ca, Mg и P на поверхности сорбентов

Фосфатирующий реагент	Содержание, ат.%		
	Ca	Mg	P
NaH_2PO_4	21,4	6,5	4,4
Na_2HPO_4	23,5	13,3	3,7
Na_3PO_4	15,7	17,2	2,5

В **шестой главе** представлены закономерности получения нанесенных катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах на основе *индивидуальных и смешанных оксидов Mn(III, IV) и Cu(II)*.

На стадии пропитки доломитового носителя водным раствором MnCl_2 происходит осаждение основного хлорида марганца, далее при термической обработке в диапазоне температур 200–600 °С формируются индивидуальные (MnO_2 и Mn_5O_8) и двойные ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ и MgMn_2O_4) *оксиды марганца* (таблица 15).

Таблица 15. – Фазовый состав Mn-оксидного катализатора, прокаленного при различных температурах

t, °С	Фазовый состав
80	$\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, Mn_5O_8
200	$\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, Mn_5O_8
400	MnO_2 , MgMn_2O_4
600	MnO_2 , Mn_5O_8 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

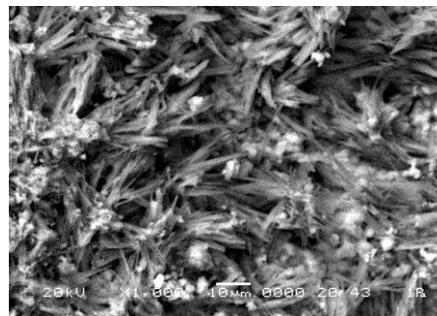


Рисунок 14. – СЭМ изображение поверхности Mn-оксидного катализатора (×1000)

Наличие на поверхности катализатора преимущественно кислородных соединений марганца (содержание $\text{MnO} > 50$ масс. %), магния и кальция подтверждают данные EDX анализа (таблица 16).

Таблица 16. – Элементный состав поверхности Mn-оксидного катализатора

Элемент	O	Mg	Ca	Mn	Cl	Si	Al
Содержание, ат. %	67,8	13,6	3,9	10,4	3,6	0,3	0,4
Соединение	–	MgO	CaO	MnO	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Содержание, масс. %	–	15,0	17,4	53,3	13,2	0,6	0,5

Наиболее высокую степень перевода Fe(II) в Fe(III) (α) при исходной концентрации Fe(II) равной 50 мг/л и линейной скорости фильтрации 20 м/ч имеют образцы, приготовленные пропиткой прокаленного при 800 °С доломита раствором 0,4–1,0 М MnCl₂ ($\alpha=59$ –61%). При данных условиях обеспечивается осаждение на поверхности носителя каталитически-активных оксидов марганца – MnO₂ и Mn₅O₈. Использование Mn-оксидных прекурсоров различной природы вследствие химического взаимодействия с доломитовым носителем приводит к получению нанесенных катализаторов с различным составом и физико-химическими свойствами: в “хлоридном” образце преобладает фаза MnO₂, в меньшем количестве присутствуют Mn₅O₈ и двойной оксид 2CaO·3MnO₂; в “сульфатном” преобладают MnO₂, MgMn₂O₄ и CaSO₄; в “нитратном” Mn₂O₃ является основной фазой, присутствуют фазы двойных оксидов Mn₂O₃ с примесью MgO и MnO₂ с примесью CaO. Использование в качестве прекурсора MnSO₄ повышает прочность нанесенного катализатора, что объясняется образованием CaSO₄, обладающего высокими связующими свойствами.

Для создания новых каталитических систем окисления двухвалентного железа в воде предложен способ получения *Си-оксидного катализатора*, нанесенного на доломитовую подложку. При использовании “хлоридного” прекурсора формирование CuO на поверхности доломита происходит при 400 °С в результате разложения интермедиа (основного хлорида меди), образующегося на стадии пропитки, а в случае “аммиакатного” - в том же температурном диапазоне формируется рентгеноаморфный оксид меди; оптимальными концентрациями пропиточных растворов являются 0,2 и 0,4 М для “хлоридного” и “аммиакатного” прекурсоров соответственно.

Повышенная каталитическая активность Си-оксидных катализаторов ($\alpha=66\%$) по сравнению с Mn-оксидными во многом обусловлена присутствием в их составе кластеров металлической меди (рисунок 16), которые являются наиболее активными каталитическими центрами. Об этом свидетельствуют данные EDX анализа (таблица 17) – высокое содержание Си (рисунок 16, 1) около 80 ат.% и низкое содержание кислорода – менее 7 ат. %.

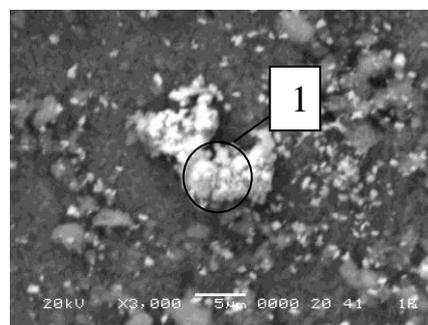


Рисунок 16. – СЭМ изображение Си-оксидного катализатора (×3000)

Таблица 17. – Элементный состав поверхности Cu-оксидного катализатора

Элемент	Содержание, ат. %						
	O	Mg	Ca	Cu	Cl	Si	Al
Поверхность	63,1	17,7	12,0	4,1	0,6	1,4	1,1
Точка 1 на рис. 16	6,8	5,6	4,4	80,1	0,3	0,6	2,2

Впервые предложено использование Mn,Cu-оксидных систем для получения катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах. Полученные катализаторы по степени перевода Fe(II) в Fe(III) превосходят широко применяемый в этих целях материал Pyrolox (Prince Mineral, США), для которого в условиях эксперимента α равно 42%. Наиболее высокое значение α (75%) имеет образец, полученный с использованием (0,2 М CuCl₂, 0,2 М MnCl₂) раствора и термообработанные при 600 °С. Это обусловлено присутствием в его составе двойного оксида Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ со структурой шпинели, а также мономодальным распределением объема мезопор с преобладающим диаметром 26,0 нм.

Таким образом, установленные закономерности формирования Cu и Mn-оксидных покрытий на поверхности термически активированного доломита, позволили получить новые нанесенные металлооксидные катализаторы высокоэффективные в процессе окисления Fe(II) в водных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Систематическое исследование основных факторов, влияющих на закономерности получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов позволило сделать следующие выводы:

1. Впервые установлены закономерности формирования пористой керамики и микрофльтрационных керамических мембран на основе природных кварцевых песков в зависимости от их фазового и химического состава, связующих и выгорающих добавок, а также условий нанесения мембранных слоев. Показано, что определяющим создание керамических материалов является кристаллический оксид Si(IV), а присутствие карбонатов (кальцит, доломит, арагонит и др.) и кристаллических алюмосиликатов (микроклин, альбит, флогопит и др.) приводит к уменьшению механической прочности керамики. Получены керамические образцы с пористостью 30–34% и механической прочностью >35 МПа и микрофльтрационные мембраны со средним размером пор 3,0–6,0 мкм, прочностью на разрыв до 1,0 МПа и производительностью по воде 142–480 м³/(ч×м²×МПа) [5, 9, 18, 22, 28, 32, 36, 44, 59, 62, 65, 67, 71, 72].

2. Выявлено влияние условий термообработки (температура, скорость нагрева, среда) доломита на закономерности его разложения, физико-химические и сорбционные свойства по отношению к радионуклиду ⁶⁰Co²⁺ и ионам Co²⁺:

- термическое разложение доломита протекает в две стадии: первая (790–820 °С) – является необратимым диффузионно-контролируемым процессом с энергией активации ($E_{\text{акт.}}$) 180 кДж/моль, а вторая (850–880 °С) – обратима и подчиняется закону формальной кинетики реакций первого порядка с $E_{\text{акт.}}$ 130 кДж/моль;

- сорбционная емкость доломита по отношению к ионам Co^{2+} составляет 8 мг/г при 700 °С и 520 мг/г при 900 °С. Кинетические кривые сорбции термически активированного доломита описываются уравнением псевдovторого порядка. Показано, что наиболее высоким коэффициентом распределения ($1,50\text{--}1,75 \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$) и степенью извлечения (80–100%) радионуклида $^{60}\text{Co}^{2+}$ обладает образец, термообработанный при 900 °С.

- доломит, активированный при 700 °С, поглощает ионы Co^{2+} с образованием $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$, а при 800–900 °С – $\text{Co}(\text{OH})_2$, проявляя себя как твердый “осадитель” [1, 2, 7, 8, 19, 30, 45, 55, 59, 61].

3. Установлены кинетические и термодинамические закономерности извлечения ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} Ca, Mg-фосфатными сорбентами ($\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – ФД-1 и $\text{Ca}_{2,65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1,3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0,3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ФД-2) из водных растворов в зависимости от pH, концентрации сорбентов, времени контакта и температуры. Установлено, что изотермы сорбции ионов многовалентных металлов образцами ФД-1 и ФД-2 с наибольшей достоверностью ($R^2=0,93\text{--}0,99$) описываются в рамках модели Редлиха-Петерсона. Предложен механизм извлечения, включающий стадии растворения-осаждения и ионного обмена. Показано, что удаление ионов Co^{2+} образцами ФД-1 и ФД-2 описывается уравнением псевдovторого порядка, а сорбция Ni^{2+} образцом ФД-1 – уравнением псевдопервого порядка и ФД-2 – уравнением псевдovторого порядка. Установлены термодинамические параметры удаления ионов Co^{2+} и Ni^{2+} Ca, Mg-фосфатными материалами: ΔG° от -6,7 до -10,3 кДж/моль, ΔH° от 12,9 до 44,6 кДж/моль и ΔS° от 78 до 172 Дж/(К×моль) [1, 3, 17, 27, 34, 37, 41].

4. Предложено и экспериментально подтверждено применение фосфатов Ca и Mg неапатитовой структуры для удаления ионов Sr^{2+} и радионуклидов $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ из водных растворов. Установлено, что по эффективности извлечения радионуклида ^{90}Sr фосфаты Ca и Mg располагаются в ряду: ФД-2 > ФД-1 > $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ > $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ > CaHPO_4 . Показано, что на сорбционные и селективные свойства фосфатных сорбентов по отношению к Sr^{2+} существенное влияние оказывают ионы Na^+ , Ca^{2+} и комплексообразующие реагенты. Для Mg-содержащих фосфатов в присутствии 0,05М CaCl_2 коэффициент распределения $^{85}\text{Sr}^{2+}$ составляет $(1,1\text{--}1,3) \times 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ и сорбционная емкость достигает 80–100 мг/г, что обусловлено влиянием ионов Sr^{2+} на процесс сорбции и перекристаллизации фосфатов Mg в фосфаты Ca [1, 15, 20, 21, 52, 54, 60].

5. Разработан новый способ бескислотного синтеза Ca,Mg-фосфатных сорбентов, заключающийся в предварительной термической активации природного доломита при 800 °С с последующей его обработкой “мягкими” фосфатирующими реагентами – водными растворами NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . Эффективность извлечения ионов металлов зависит от природы фосфатирующего реагента: для NaH_2PO_4 – $\text{Zn}^{2+} > (\text{Cd}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+}) \gg (\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$; для Na_2HPO_4 – $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}) \gg \text{Sr}^{2+}$ и для Na_3PO_4 – $(\text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}) > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$. Показано, что различие сорбционно-селективных свойств сорбентов обусловлено химическим составом их поверхностного слоя – преимущественно фосфатного для NaH_2PO_4 и оксидно-фосфатного для Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 [1, 25, 31, 41, 54].

6. Впервые предложено применение Mn,Cu-оксидных систем для получения катализаторов окисления двухвалентного железа в водных средах и показана их высокая эффективность. Установлено влияние условий (термическая активация природного доломита, природа и концентрация пропиточных растворов металлооксидных прекурсоров и температуры обработки) получения нанесенных Mn- и Cu-оксидных катализаторов на их каталитическую активность в реакции окисления двухвалентного железа в водных средах. Показано, что для получения носителя Mn- и Cu-оксидных катализаторов с заданными физико-химическими свойствами (водопоглощение 19 масс.%, рН водной вытяжки 12,5 и механическая прочность гранул 28 Н), активацию доломита следует проводить при температуре 780–800 °С. Наиболее высокую степень перевода Fe(II) в Fe(III) имеет катализатор, полученный с использованием пропиточного раствора 0,2 М CuCl_2 и 0,2 М MnCl_2 и термообработанный при 600 °С, что обусловлено присутствием в его составе оксида $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ со структурой шпинели, а также мономодальным распределением объема мезопор с величиной преобладающего диаметра 26,0 нм [1, 2, 4, 5, 8, 10–13, 16, 26, 36, 38, 39, 42, 43, 46–48, 50, 51, 57, 64, 73–75].

7. Выявлены закономерности модифицирования поверхности керамических мембран микро- и мезопористыми кремнеземсодержащими покрытиями. При молярном соотношении $0,8:0,2 \geq \text{Ti}:\text{Si} \geq 0,4:0,6$ в присутствии хлорида цетилпиридиния формируются двойные оксиды Ti(IV) и Si(IV) с бимодальной мезопористостью и преобладающим диаметром мезопор 3,0 нм, удельной поверхностью 90–155 м²/г и объемом пор 0,14–0,32 см³/г. При молярных соотношениях $0,4:0,6 \geq \text{Ti}:\text{Si} \geq 0,2:0,8$ формируются мезопористые двойные оксиды с удельной поверхностью 190–295 м²/г, объемом пор 0,54–0,58 см³/г и диаметром пор 5,0–80,0 нм. Показано, что обработка керамических мембран смесью концентрированной H_2SO_4 и H_2O_2 позволяет изменять значения площади поверхности и объема пор формируемых оксидных покрытий. Полученные результаты открывают перспективу получения мембранно-сорбционных и мембранно-каталитических материалов для селективной сорбции ионов металлов

и радионуклидов, а также каталитического окисления органических соединений в водных средах [6, 14, 24, 29, 33, 35, 37, 49, 56, 63, 66, 68, 69, 70].

8. Экспериментально доказано, что керамические мембраны со сформированными на их поверхности органоминеральными покрытиями на основе полигексаметиленгуанидина, полифосфатов алюминия и меди обладают высокой биоцидной активностью по отношению к облигатно аэробным *Micrococcus* sp. AA1 [18, 23, 40].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные материалы и устройства очистки воды на их основе используются на ряде предприятий страны: «ПО «Белоруснефть», РУП «СПО «Химволокно», ОАО филиал «Белшина-Агро», ОАО «Гомельская птицефабрика» и др. для очистки воды. Общий объем реализованной товарной и научно-технической продукции с использованием результатов диссертационной работы составляет более 500 тыс. белорусских рублей и 490 тыс. долларов США (совместно с ИХНМ НАН Беларуси). [Приложение А].

В ИОНХ НАН Беларуси организовано опытное производство, на котором осуществляется выпуск разработанных каталитически активных материалов на основе оксидов Mn(III, IV) и Cu(II) ТУ ВУ 100205847.035–2010 «Материал сорбционно-каталитический фильтрующий» [Приложение Б] и ТУ ВУ 100029049.048–2014 «Материал каталитически активный» [Приложение В], которые используются различными предприятиями Республики Беларусь. Нанесенный Mn-оксидный катализатор, полученный в соответствии с патентом Республики Беларусь № 17182 [73], используется на городских станциях водоподготовки г. Новогрудок (Новогрудское РУП ЖКХ) [Приложение Г] и г. Старые дороги (РКУП «Стародорожское ЖКХ») [Приложение Д].

Сорбент на основе термически активированного доломита успешно прошел испытания в ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси» в процессе очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Общий объем очищенных ЖРО – 23040 л, мощность доз в контрольных точках модуля и оценка общей активности $^{60}\text{Co}^{2+}$ – 10,2 мкЗв/ч ($2,1 \times 10^6$ Бк). В результате очистки ЖРО получена техническая вода, удовлетворяющая требованиям нормативных документов [Приложение Е].

Разработаны керамические мембраны на основе оксида Si(IV) с биоцидными свойствами поверхности для микрофльтрации, изготовлена и поставлена установка очистки воды производительностью 1 м³/ч (Саудовская Аравия) для микрофльтрационной очистки воды от коллоидных и механических примесей.

Ca, Mg-фосфатные сорбенты, полученные на основе природного доломита, благодаря высоким сорбционным свойствам по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидам $^{85}\text{Sr}^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ перспективны в процессах очистки природных и сточных вод [1, 20, 28].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**Монография**

1. Иванец, А.И. Сорбционные и каталитически активные материалы на основе природного доломита: получение, свойства, применение / А.И. Иванец. – Мн.: Беларуская навука, 2016. – 212 с. – ISBN 978-985-08-2066-2.

Главы в книгах

2. Cobalt Speciation in Aqueous Solution and Sorbents on the Basis of Natural Dolomite for Cobalt Removal / A.I. Ivanets, I.L. Shashkova, D.Y. Davydov, V.V. Torapava and A.V. Radkevich // Cobalt: Occurrence, Uses and Properties. – New York, USA: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – P. 191–214.

3. Ivanets, A.I. Sorption Wastewater Treatment from Metal Ions Using Modified Phosphate Dolomite / A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova // Environmental Science and Engineering: Wat.Poll. – N. Delhi, India: Studium Press, 2015.–P.284–312.

4. Ivanets, A.I. Manganese and Copper Oxide Catalysts Deposited on Dolomite Substrate for Groundwater Purification / A.I. Ivanets, T.F. Kuznetsova, E.A. Voronets // Dolomite: Formation, Characteristics and Environmental Impact. – New York, USA: Nova Science Publishers, Inc., 2017. – P. 159–186.

Статьи в научных журналах

5. Ратько, А.И. Фильтрационная очистка воды с использованием многослойной пористой силикатной керамики / А.И. Ратько, А.И. Иванец, С.М. Азаров // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – №2. – С. 207–210.

6. Получение оксидных покрытий на поверхности пористой силикатной керамики / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, С.М. Азаров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010.– Т. 46.– №2.– С.195–198.

7. Сорбент на основе природного доломита для извлечения радионуклидов кобальта / А.И. Ратько, А.И. Иванец, И.О. Сахар, Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова, А.В. Радкевич // Радиохимия. – 2011.– Т. 53. – № 6. – С. 534–537.

8. Термическое разложение природного доломита / А.И. Ратько, А.И. Иванец, А.И. Кулак, Е.А. Морозов, И.О. Сахар // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №12. – С. 1502–1508.

9. Задерживающая способность керамических микрофильтрационных мембран по отношению к ионам трехвалентного железа / А.И. Ратько, А.И. Иванец, И.О. Сахар, Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова, А.В. Радкевич // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2012.– Т. 48.– № 5.–С. 470–473.

10. Ратько, А.И. Медно-магнийевый оксидный катализатор на основе модифицированного доломита / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Е.А. Воронец // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 6. – С. 863–869.

11. Влияние термообработки на физико-химические свойства Cu- и Mn-содержащих оксидных катализаторов / А.И. Иванец, А.И. Ратько, Т.Ф. Кузнецова, Е.А. Воронец // Неорганические материалы. –2012. – Т.48. – № 9. – С. 1028–1033.

12. Иванец, А.И. Окисление двухвалентного железа в воде на новых марганцево- и меднооксидных катализаторах / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, Е.А. Воронец // Свиридовские чтения: Сб. ст. / Под ред. О.А. Ивашкевич [и др.] – Мн.: БГУ, 2012. – Вып.8. – С. 30–36.

13. Синтез и свойства Mn-оксидных катализаторов, нанесенных на доломитовую подложку / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, Т.А. Азарова, Е.А. Воронец // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – № 6. – С. 920–926.

14. Влияние кварцевой подложки на адсорбционные и текстурные свойства титансодержащих кремнеземных мембран / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович, С.И. Еременко // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 6. – С. 951–956.

15. Сорбционная очистка растворов от ионов стронция фосфатами кальция и магния / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, Н.В. Дроздова, Н.А. Сапрунова, А.В. Радкевич, Л.В. Кульбицкая // Радиохимия. – 2014. – Т. 56. – №1. – С. 30–34.

16. Иванец, А.И. Влияние Mn-оксидных прекурсоров на физико-химические свойства нанесенных катализаторов / А.И. Иванец, Е.А. Воронец // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – №3. – С. 41–47.

17. Removal of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite / A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, O.V. Oleksienko, I. Levchuk, and M. Sillanpää // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2. – №2. – P. 981–987.

18. Preparation and Properties of Microfiltration Membranes Based on Crystalline SiO_2 / A.I. Ivanets, A.I. Rat'ko, T.A. Azarova, S.M. Azarov, S.H. Al-Khowaiter, O. Al-Harbi, V.A. Dobysh, V.A. Tarasevich, V.E. Agabekov, A.A. Rat'ko // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 8. – P. 12343–12351.

19. Извлечение ионов Co(II) из водных растворов термически активированным доломитом / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, Н.В. Дроздова // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – №3. – С. 270–275.

20. Стабильность кальциевых и магниевых фосфатных сорбентов в растворах хлорида кальция и комплексообразующих реагентов / А.И. Иванец, Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова, Л.В. Кульбицкая // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – №2. – С. 227–233.

21. Извлечение ионов стронция фосфатами кальция и магния из водных растворов на фоне $CaCl_2$ / А.И. Иванец, Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова, А.В. Радкевич, В.С. Лабко // Радиохимия. – 2015. – Т. 57. – № 6. – С. 521–525.

22. Получение и свойства пористой керамики на основе кварцевых песков Монголии / А.И. Иванец, Т.А. Азарова, С.В. Шемченко, Д. Батсурэн, Ж. Тунсаг, Ж. Оюунцэцэг, В.А. Тарасевич, В.Е. Агабеков // Вестник фонда фундаментальных исследований. – 2015. – № 1. – С. 78–85.

23. Синтез и свойства биоактивных органоминеральных композитов для защиты керамических фильтрующих материалов / В.А. Добыш, А.И. Иванец,

Д. Бартсурэн, Ж. Тунсаг, Ж. Оюунцэцэг, Ж. Ганбаатар, В.А. Тарасевич, В.Е. Агабеков // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – №2. – С. 79–83.

24. Кузнецова, Т.Ф. Синтез мезопористых ксерогелей и мембран в условиях золь – гель-перехода алкоксидной смеси титана(IV) и кремния(IV) / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец // Вестник фонда фундаментальных исследований. – 2015. – № 3. – С. 35–52.

25. Исследование взаимодействия одно-, двух- и трехзамещенных ортофосфатов натрия с термоактивированным доломитом / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, Л.В. Кульбицкая, Ю.В. Матрунчик // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 11. – С. 1541–1546.

26. Иванец, А.И. Золь – гель-синтез и адсорбционные свойства мезопористого оксида марганца / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 3. – С. 480–485.

27. Adsorptive removal of metal ions from real mine water by phosphatized dolomite / A.I. Ivanets, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, O.V. Oleksienko, I. Levchuk, M. Sillanpää // J. Water Process Engineering. – 2016. – № 9. – P. 246–253.

28. Effect of phase composition of natural quartz raw material on characterization of microfiltration ceramic membranes / A.I. Ivanets, T.A. Azarova, V.E. Agabekov, S.M. Azarov, Ch. Batsukh, D. Batsuren, V.G. Prozorovich, A.A. Rat'ko // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – №. 15. – P. 16571–16578.

29. Фазовые превращения природных цеолитов при кислотной и щелочной обработках / А.О. Саргсян, О.А. Саргсян, Л.Р. Арутюнян, Г.Г. Бадалян, И.А. Петросян, Р.С. Арутюнян, Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – №2. – С. 37–44.

30. The kinetic studies of the cobalt ion removal from aqueous solutions by dolomite based sorbent / A.I. Ivanets, I.L. Shashkova, N.V. Kitikova, Y. Morozov // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2016. – Vol. 13. – P. 2561–2568.

31. Non-acidic synthesis of phosphatized dolomite and its sorption behaviour towards Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} and Co^{2+} ions in multicomponent aqueous solution / A. Ivanets, N. Kitikova, I. Shashkova, Y. Matrunchik, L. Kul'bitskaya and M. Sillanpää // Environmental Technology & Innovation. – 2016. – Vol. 6. – P. 152–164.

32. Иванец, А.И. Микрофльтрационные керамические мембраны на основе природного диоксида кремния / А.И. Иванец, В.Е. Агабеков // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Том. 7. – №. 1. – С. 3–13.

33. Synthesis and properties of composite sorbents based on porous ceramic substrate and hybrid amino- and mercapto-silica materials for Ni(II) and Pb(II) ions removal / V.V. Tomina, N.V. Stolyarchuk, I.V. Melnyk, Yu.L. Zub, T.F. Kouznetsova, V.G. Prozorovich, A.I. Ivanets // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 175. – P. 391–398.

34. Kinetic and thermodynamic studies of the Co(II) and Ni(II) ions removal from aqueous solutions by Ca-Mg phosphates / A.I. Ivanets, V. Srivastava, N.V. Kitikova, I.L. Shashkova, M. Sillanpää // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 171. – P. 348–354.

35. Кузнецова, Т.Ф. Формирование титаносиликатных предшественников активной адсорбционной фазы / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Л.Л. Кацошвили // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91. – № 4. – С. 696–701.

Статьи в сборниках статей и материалов конференций

36. Новые каталитические и мембранные материалы для водоочистки / А.И. Иванец, С.М. Азаров, С.В. Шемченко, Е.А. Воронеж // II Международный водно-химический форум, 15–17 мая 2012 г., г. Минск: Сб. ст. / Под ред. А.В. Бильдюкевич [и др.] – Мн.: Белсэнс, 2012. – С. 43–48.

37. Иванец, А.И. / Неорганические сорбенты ионов тяжелых металлов на основе модифицированного природного доломита // А.И. Иванец, Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова // Сб. мат. Международной научно-практической конференции «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека», 15–16 мая 2013 г., Минск. / ГУ «БелИСА»; редкол.: В.Е. Кратенок [и др.]. – Минск, 2013. – С. 188–191.

38. Иванец, А.И. Синтез и свойства нанесенных Mn-оксидных катализаторов для очистки воды / А.И. Иванец, В.Г. Прозорович, Е.А. Воронеж // Материалы международной молодежной конференции «Инновационные подходы в области науки», 5–7 декабря 2014 г., Цахкадзор, Армения. / Нац. центр инновац. и предпр. Мин. экономики РА; редкол.: Г.Г. Варданян [и др.]. – Национальный центр инноваций и предпринимательства, 2014. – С. 153–161.

39. Каталитически-активные мембранные материалы для водоочистки / А.И. Иванец, В.Г. Прозорович, С.М. Азаров, Е.А. Воронеж // III Международный водно-химический форум: Сб. ст., Минск, 21–23 октября 2014 г. / Институт физико-органической химии НАН Беларуси; под ред. А.В. Бильдюкевич [и др.] – Мн.: Ковчег, 2014. – С. 46–50.

40. Микрофльтрационные керамические мембраны с биоцидными свойствами поверхности / В.Е. Агабеков, А.И. Иванец, В.А. Тарасевич, А.И. Ратько // Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья: Материалы Межд. науч. конф., г. Ашхабад, Туркменистан, 12–14 июня 2014 г. / Академия наук Туркменистана; редкол.: А.А. Мезилов [и др.] – Ашхабад, 2014. – С. 56–63.

41. Иванец, А.И. Очистка сточных вод от ионов металлов с использованием фосфатированного доломита / А.И. Иванец, Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова // IX Международный водно-химический форум: Сб. ст. / Под ред. А.В. Бильдюкевич [и др.] – Мн.: Ковчег, 2016. – С. 50–54.

Тезисы докладов

42. Термохимическая активация доломита / А.И. Ратько, А.И. Иванец, А.И. Кулак, Е.А. Морозов // Тезисы докладов XXIII Международной научно-

технической конференции «Реактив – 2010 г.» «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Минск, 27–29 октября 2010. / Бел. наука; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 125.

43. Ратько, А.И. Нанесенный оксидомарганцевый катализатор обезжелезивания воды / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Е.А. Морозов // Тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Беларусь, Минск, 27–29 октября 2010. / Бел. наука; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 127.

44. Обезжелезивание воды с использованием микрофилтрационной керамической мембраны / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова, А.В. Радкевич // Тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Беларусь, Минск, 27–29 октября 2010. / Бел. наука; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 128.

45. Сорбция ионов кобальта-60 гранулированным природным сорбентом / А.И. Ратько, А.И. Иванец, Д.Ю. Давыдов, В.В. Торопова, А.В. Радкевич // Тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Беларусь, Минск, 27–29 октября 2010. / Бел. наука; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С.139.

46. Иванец, А.И. Получение и свойства мембранно-каталитических оксидных материалов / А.И. Иванец, А.И. Ратько, Е.А. Воронец // Тезисы докладов «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. / редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т.2. – С. 316.

47. Катализаторы обезжелезивания воды на основе оксидов переходных металлов / А.И. Иванец, А.И. Ратько, Е.А. Воронец, И.О. Сахар // Тезисы докладов «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Россия, Волгоград, 25–30 сентября 2011. / редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011 – Т. 3. – С. 86.

48. Иванец, А.И. Окисление двухвалентного железа в воде на новых марганцево- и меднооксидных катализаторах / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, Е.А. Воронец // Сб. тез. докладов 6-й Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения», Минск, 9–13 апреля 2012 г. / Под ред. О.А. Ивашкевич [и др.] – Мн.: БГУ, 2012. – С. 21.

49. Синтез кремнеземных мембранных материалов золь-гель методом / Т.Ф. Кузнецова, С.И. Еременко, А.И. Иванец, И.В. Мельник, Ю.Л. Зуб // II Конференция стран СНГ «Золь-гель-2012», Украина, Севастополь, 18–20 сентября 2012. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – С. 53.

50. Физико-химические свойства Cu- и Mn-содержащих оксидных катализаторов / А.И. Иванец, А.И. Ратько, Т.Ф. Кузнецова, Е.А. Воронец // II Конференция стран СНГ «Золь-гель-2012», Украина, Севастополь, 18–20 сентября 2012. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – С. 88.

51. Иванец, А.И. Керамические мембранные каталитические материалы на основе оксидов марганца (III, IV) / А.И. Иванец, В.Г. Прозорович, Т.Ф. Кузнецова // XII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны-2013», Владимир, 1–4 октября 2013. / ИНХС им. А.В. Топчиева РАН; Под ред. А.Б. Ярославцев [и др.] – С. 420–421.

52. Модифицированные природные материалы для сорбционной очистки растворов от ионов стронция / Н.В. Китикова, А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, А.В. Радкевич, В.В. Торопова, В.С. Лапко // Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI-го века: мат. 13-й междунар. научн. конф., г. Минск, 16–17 мая 2013 г. / под ред. С.П. Позняк [и др.] – Мн.: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2013. – С. 227.

53. Иванец, А.И. Адсорбционные и текстурные свойства мезопористого диоксида марганца, полученного золь-гель методом / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции», Россия, Санкт-Петербург, 16–20 июня 2014. г. СПГТ(ТИ)У; Под ред.: А.Ю. Цивадзе [и др.] – С. 29.

54. Фосфаты кальция и магния в качестве сорбентов ионов стронция / Н.В. Китикова, А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, А.В. Радкевич, В.В. Торопова // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции», Россия, Санкт-Петербург, 16–20 июня 2014. СПГТ(ТИ)У; Под ред.: А.Ю. Цивадзе [и др.] – С. 30.

55. Сорбционная очистка водных растворов от ионов Со(II) / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова, А.В. Радкевич, В.В. Торопова, В.С. Лапко // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции», Россия, Санкт-Петербург, 16–20 июня 2014. СПГТ(ТИ)У; Под ред.: А.Ю. Цивадзе [и др.] – С.28.

56. Синтез нанокompозитных мембран на поверхности кварца в условиях золь – гель-перехода алкоксидной смеси четырехвалентных титана и кремния / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.С. Комаров В.С., И.В. Мельник И.В., Ю.Л. Зуб // III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Суздаль, Россия, 8–12 сентября 2014 г. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – С. 134.

57. Иванец, А.И. Керамические мембранно-каталитические материалы для очистки воды / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович // III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Суздаль, Россия, 8–12 сентября 2014. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – С. 173.

58. Effect of the phase composition and porous structure on the activity of manganese and copper oxides catalysts / A.I. Ivanets, E.A. Voronets, T.F. Kuznetsova,

and T.A. Azarova // Book of abstracts of The XVIII International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", Chisinau, Moldova, October 8–9, 2015. / Ch.: Pontos; Ed.: G. Duca – С. 83.

59. Сорбционно-фильтрующие материалы для очистки воды на основе клиноптиллолита Армении / А.И. Иванец, Т.А. Азарова, С.М. Азаров, В.Е. Агабеков, В.А. Тарасевич, Д.Н. Оганисян // IV Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, Армения, 14–18 сентября, 2015. / Ред.: Н.Б. Князьян [и др.]; ИОНХ НАН РА: Ереван, 2015. – С. 204–205.

60. Иванец, А.И. Стабильность Са-Mg фосфатных сорбентов в растворах CaCl_2 и/или комплексообразующих реагентов / А.И. Иванец, Н.В. Китикова, И.Л. Шашкова // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», г. Санкт-Петербург, 24–26 ноября 2015. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – С.133.

61. Иванец, А.И. Кинетика и механизм сорбции Co(II) из водных растворов термически активированным доломитом / А.И. Иванец, И.Л. Шашкова, Н.В. Китикова // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», Санкт-Петербург, 24–26 ноября 2015 г. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – Санкт-Петербург, 2015. – С.134.

62. Керамические мембранные материалы на основе природного диоксида кремния / А.И. Иванец, В.Е. Агабеков, Т.А. Азарова, С.М. Азаров // IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы», Россия, Сыктывкар, 23–26 мая 2016 г. / Институт химии Коми научный центр УрО РАН; Под ред.: Ю.И. Рябков [и др.] – Сыктывкар, 2016. – С. 307–308.

63. Кузнецова, Т.Ф. Пористая силикатная керамика, модифицированная двойными оксидами титана(IV) и кремния(IV) / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец // Сборник тезисов IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Россия, Сыктывкар, 23–26 мая 2016 г. / Институт химии Коми научный центр УрО РАН; Под ред.: Ю.И. Рябков [и др.] – Сыктывкар, 2016. – С. 309–311.

64. Porous structure of active carbons modified with manganese compounds / T. Lupascu, R. Nastas, A. Ivanets, L. Postolachi, T. Azarova, T. Rusu, T. Kuznetsova, O. Petuhov, I. Ginsari, T. Goreraricoc // Book of abstracts Proceedings of Ukrainian conference with international participations "Chemistry, Physics and Technology of Surfaces", Kyev, Ukrain, 17–18 May 2016. / NAS Ukraine; Ed.; Kartel T.M., et al. – P. 69.

65. Иванец, А.И. Микрофильтрационные керамические мембраны на основе природного диоксида кремния / А.И. Иванец, Т.А. Азарова, В.Е. Агабеков, С.М. Азаров, В.Г. Прозорович // XIII Всероссийская научная конференция «Мембраны–2016», Россия, Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / ИХС РАН; Под ред. А.Б. Ярославцев [и др.] – Нижний Новгород, 2016. – С. 135–136.

66. Кузнецова, Т.Ф. Синтез мезоструктурированной магниевосиликатной адсорбционной фазы / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Ю.Д. Савка // Всероссийская

научная конференция «Мембраны–2016», Россия, Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / ИНХС РАН; Под ред. А.Б. Ярославцев [и др.] – Нижний Новгород, 2016. – С. 343–345.

67. Влияние фазового состава природного кварцевого сырья на характеристики микрофльтрационных керамических мембран / А.И. Иванец, Т.А. Азарова, В.Е. Агабеков, С.М. Азаров, В.Г. Прозорович // Всероссийская научная конференция «Мембраны–2016», Россия, Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / ИНХС РАН; Под ред. А.Б. Ярославцев [и др.] – Нижний Новгород, 2016. – С. 346–348.

68. Синтез и характеристика многомерных нанопористых металлосиликатов / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Ю.Д. Савка, В.Г. Прозорович // IV международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», Армения, Ереван, 18–22 сентября 2016 г. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – Ереван, 2016.– С. 60.

69. Текстульная характеристика титаносиликата и его селективные свойства относительно ионов стронция / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, В.Г. Прозорович, Л.Л. Кацошвили // IV международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», Армения, Ереван, 18–22 сентября 2016 г. / ИХС РАН; Под ред.: В.Я. Шевченко [и др.] – Ереван, 2016. – С. 51.

70. Кузнецова, Т.Ф. Матричный эффект мицеллизованный цетилпиридиния в синтезе металлосиликатов / Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Ю.Д. Савка // Сборник тезисов II Всероссийская конференция «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности, Россия, Клязьма, 17–21 октября 2016 г. / ФАНО РАН; Под ред.: А.Ю. Цивадзе [и др.] – С.175–176.

71. Microfiltration Ceramic Membranes Based on Natural Silicon Dioxide / A.I. Ivanets, V.E. Agabekov, T.A. Azarova and S.M. Azarov // 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry, Chisinau, Moldova, March 2–3, 2017 / Ch.: Pontos; Ed.: G. Duca – P. 98.

72. Porous Ceramic and Microfiltration Membranes Based on Crystalline SiO₂ / A.I. Ivanets, V.E. Agabekov, T.A. Azarova, S.M. Azarov, S.V. Shemchenok // 92nd DKG Annual Meeting and Symposium on High Performance Ceramics, Berlin, Germany, March 19–21, 2017. / DKG; Ed.: A. Gurlo, et al. – P. 65.

Патенты и заявки на изобретения

73. Способ получения фильтрующего материала: пат. ВУ 17182 / С.М. Азаров, А.И. Ратько, А.И. Иванец, И.О. Сахар. – Оpubл. 27.02.2013.

74. Способ получения каталитически-активного фильтрующего материала: заявка ВУ а20150450 / А.И. Иванец, С.В. Бесараб, В.Г. Прозорович. – Оpubл. 10.09.2015.

75. Способ получения меднооксидного катализатора: заявка ВУ а20150534 / А.И. Иванец, С.В. Бесараб, Е.А. Воронец, В.Г. Прозорович. – Оpubл. 05.11.2015.

РЕЗЮМЕ

Иванец Андрей Иванович

Физико-химические основы получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитически активных материалов из природных силикатов и карбонатов

Ключевые слова: мембраны, сорбенты, каталитически активные материалы, кристаллический оксид Si(IV), доломит, фосфат кальция, фосфат магния, оксид Mn(IV), оксид Cu(II), пористая структура, водоочистка.

Цель работы – разработка физико-химических основ получения и регулирования структуры и свойств мембранных, сорбционных и каталитических материалов из природных силикатов и карбонатов для очистки природных и технологических водных сред.

Методы исследования: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ, спектрофотометрия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

Полученные результаты и их новизна: в работе впервые установлены физико-химические закономерности получения микрофльтрационных керамических мембран, модифицированных микро- и мезопористыми оксидными и органоминеральными биоцидными покрытиями. Представлены результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при термической активации, кислотном и бескислотном фосфатировании доломита, а также формировании на его поверхности каталитически активных покрытий на основе оксидов Mn(III, IV) и Cu(II). Изучено влияние условий получения разработанных материалов на их физико-химические и эксплуатационные свойства.

Рекомендации по использованию: разработанные материалы могут быть рекомендованы для очистки воды от коллоидных и механических примесей, ионов токсичных металлов и радионуклидов. Материалы и устройства очистки воды на их основе используются на «ПО «Белоруснефть»», РУП «СПО «Химволокно»», КУП «Новогрудское ЖКХ», РКУП «Стародорожское ЖКХ» и др. Общий объем реализованной научно-технической продукции с использованием результатов диссертационной работы составляет более 500 тыс. белорусских рублей и 490 тыс. долларов США.

Область применения: водоочистка и водоподготовка в жилищно-коммунальном хозяйстве, сельском хозяйстве, горнодобывающей и нефтехимической промышленности, ядерной энергетике, медицине и др.

РЭЗІЮМЭ

Іванец Андрэй Іванавіч

Фізіка-хімічныя асновы атрымання і рэгулявання структуры і ўласцівасцяў мембранных, сарбцыйных і каталітычна актыўных матэрыялаў з прыродных сілікатаў і карбанатаў

Ключавыя словы: мембраны, сарбенты, каталітычна актыўныя матэрыялы, крышталічны аксід Si(IV), даламіт, фасфат кальцыю, фасфат магнію, аксід Mn(IV), аксід медзі(II), порыстая структура, водаачыстка

Мэта працы – распрацоўка фізіка-хімічных асноў атрымання і рэгулявання структуры і ўласцівасцяў мембранных, сарбцыйных і каталітычных матэрыялаў з прыродных сілікатаў і карбанатаў для ачысткі прыродных і тэхналагічных водных асяроддзяў.

Метады даследавання: нізкатэмпэратурная адсорбцыя-десорбцыя азоту, рентгенафазовы аналіз, ІЧ-спектраскапія, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, спектрафотаметрыя, атамна-эмісійны аналіз, атамна-абсарбцыйны аналіз, скануемая электронная мікраскапія, энергадзісперсійная рэнтгенаўская спектраскапія.

Атрыманя вынікі і іх навізна: у працы ўпершыню выяўлены фізіка-хімічныя заканамернасці атрымання мікрафільтрацыйных керамічных мембран, мадыфікаваных мікра- і мезапорыстымі аксіднымі і органамінеральнымі біяцыднымі пакрыццямі. Прадстаўлены вынікі даследавання фізіка-хімічных працэсаў, якія праходзяць пры тэрмічнай актывацыі, кіслотным і безкіслотным фасфатаванні даламіту, а таксама фарміраванні на яго паверхні каталітычна актыўных пакрыццяў на аснове аксідаў Mn(III, IV) і Cu(II). Вывучан ўплыў ўмоў атрымання распрацаваных матэрыялаў на іх фізіка-хімічныя і эксплуатацыйныя ўласцівасці.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: распрацаваныя матэрыялы могуць быць рэкамендаваны для ачысткі вады ад коллоідных і механічных прымешак, іёнаў таксічных металаў і радыенуклідаў. Матэрыялы і прылады ачысткі вады на іх аснове выкарыстоўваюцца на «ПА «Беларуснафта»», РУП «СВА «Хімвалакно»», КУП «Навагрудскае ЖКГ», РКУП «Старадарожскае ЖКГ» і інш. Агульны аб'ём рэалізаванай навукова-тэхнічнай прадукцыі з выкарыстаннем вынікаў дысертацыйнай працы складае больш за 500 тысяч беларускіх рублёў і 490 тыс. долараў ЗША.

Галіна выкарыстання: водаачыстка і водападрыхтоўка ў жыллёва-камунальнай гаспадарцы, сельскай гаспадарцы, горназдабыўной і нафтахімічнай прамысловасці, ядзернай энергетыцы, медыцыне і інш.

SUMMARY

Ivanets Andrei Ivanovich

Physical-chemical principals of obtaining and regulation of structure and properties of the membrane, sorption and catalytically active materials from natural silicates and carbonates

Keywords: membranes, sorbents, catalytically active materials, crystalline Si(IV) oxide, dolomite, calcium phosphate, magnesium phosphate, Mn(IV) oxide, Cu(II) oxide, porous structure, water treatment.

Aim of the work is the development of the physical-chemical principles of the synthesis and regulation of structure and properties of the membrane, sorption and catalytically active materials from natural silicates and carbonates for purification of natural and technological aqueous media.

The Research techniques: low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray diffraction, IR spectroscopy, differential thermal analysis, spectrophotometry, atomic emission analysis, atomic absorption analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

The obtained results and their novelty: for the first time the physical-chemical regularities of obtaining microfiltration ceramic membranes modified by micro- and mesoporous oxide and organic biocide coatings were established. The results of study of physical-chemical processes occurring during thermal activation, acid and acid-free phosphatizing of the dolomite and the formation on its surface of catalytically active coatings based on Mn(III, IV) and Cu(II) oxides were presented. The influence of the synthesis conditions of developed materials on their physical-chemical and performance properties were studied.

Recommendations for use: the developed materials can be recommended for water purification from colloidal and mechanical impurities, toxic metal ions and radionuclides. These materials and devices of water purification based on them are used for "PA "Belorusneft", OJSC "SvetlogorskKhimvolokno", CUE "Novogrudok Housing and Communal Services", CUE "Starye Dorogy Housing and Communal Services", etc. The total volume of sold scientific-technical products using the results of the dissertation work is more than 500 thousand rubles and 490 thousand USD.

The application area: water purification and water treatment in housing and communal services, agriculture, mining and petrochemical industries, nuclear power, medicine, etc.