

## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТИТАНОФОСФАТА В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО СИНТЕЗА

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

Лидия Георгиевна Герасимова (ORCID 0000-0002-7609-4651)\*, Екатерина Сергеевна Щукина (ORCID 0000-0002-1018-0012), Марина Валентиновна Маслова (ORCID 0000-0001-9738-3797)

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманской обл., Российская Федерация, 184209

E-mail: l.gerasimova@ksc.ru \*, e.shchukina@ksc.ru, m.maslova@ksc.ru

*Авторы исследовали синтез композиционных материалов, полученных не простым механическим смешением компонентов, а химическим путем, основываясь на том, что совместное действие полезных свойств таких композиций существенно превосходит действие каждого компонента за счет синергетического эффекта. Для этого использовали титаносиликатный прекурсор –  $TiO_2 \cdot nSiO_2(TCO)$ , синтезированный из доступного техногенного отхода, содержащего минерал титанит ( $CaSiTiO_5$ ), который является техногенным отходом обогащения апатито-нефелиновой руды. Проведены исследования в гетерогенной системе  $TiO_2 \cdot SiO_2 - H_3PO_4 - H_2O$  и разработан инновационный способ получения кремнийсодержащего титанофосфата состава  $TiOHPO_4 \cdot 2H_2O$  или  $TiO(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в зависимости от структурных особенностей TCO, а также от условий синтеза - концентрации фосфорной кислоты и температуры. Изучено влияние структурных особенностей титаносиликатного осадка на его химическую активность при гетерогенном синтезе кремнийсодержащего титанофосфата. Синтезированный мезопористый материал представляет собой порошок с размером частиц 5-15 мкм. Показана корреляция между фазовым составом синтезированных композиций и поверхностными свойствами их частиц. Определена сорбционная емкость полученных титанофосфатов в статическом режиме. В частности, чем больше в составе композиции титанофосфатной фазы, тем выше показатели –  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  частиц и соответственно выше их сорбционная емкость. При сравнении сорбционных свойств синтезированных и традиционных сорбентов, ионообменных смол и фосфатов титана, используемых для очистки жидких стоков от катионов  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ , были получены сопоставимые показатели. Полученные результаты показали, что использование кремнийсодержащего титанофосфата для очистки жидких стоков, содержащих катионы цветных металлов, а также радионуклидов, может быть перспективным.*

**Ключевые слова:** титанит, титаносиликатный прекурсор, композиция на основе титанофосфата и кремнезема, мезопористый сорбент, очистка растворов, одно-двух зарядные катионы

## OBTAINING THE SILICON-CONTAINING TITANIUM PHOSPHATE UNDER HETEROGENEOUS SYNTHESIS CONDITIONS

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

Lidia G. Gerasimova (ORCID 0000-0002-7609-4651)\*, Ekaterina S. Shchukina (ORCID 0000-0002-1018-0012), Marina V. Maslova (ORCID 0000-0001-9738-3797)

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”; Science Centre of RAS, Akademgorodok, 26a, Murmansk region, Apatity, 184209, Russia

E-mail: l.gerasimova@ksc.ru\*, e.shchukina@ksc.ru, m.maslova@ksc.ru

*The authors investigated the synthesis of composite materials produced by not simply mixing the components mechanically. The materials are chemically derived on the basis that the combined action of the beneficial properties of such compositions significantly outweighs the action of each component due to synergistic effects. For this purpose, a titanosilicate precursor,  $TiO_2 \cdot nSiO_2$  (TSP), synthesized from an accessible technogenic waste containing the mineral titanite ( $CaSiTiO_5$ ) was used. Researches were carried out in the heterogeneous system  $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ . And the innovative method was developed for obtaining silicon-containing titanophosphate of the composition  $TiOHPO_4 \cdot 2H_2O$  or  $TiO(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , depending on the structural features of TSP, as well as on the synthesis conditions - phosphoric acid concentration and temperature. The influence of structural characteristics of titanosilicate precipitate on its chemical activity in heterogeneous synthesis of silicon-containing titanophosphate was studied. The synthesised mesoporous material is a powder with a particle size of 5-15  $\mu m$ . The correlation between the phase composition of the synthesised compositions and the surface properties of their particles is shown. The sorption capacity of the obtained titanophosphates in the static mode was determined. In particular, the more titanophosphate phase is in the composition of the composition, the higher are the values of  $S_{sp}$  and  $V_{pore}$  particles and therefore their sorption capacity is higher. When comparing the sorption properties of synthesised and conventional sorbents, ion exchange resins and titanium phosphates, used for purification of liquid effluents from  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$  cations, comparable indicators were obtained. The results have shown that the use of silicon-containing titanium phosphate for the treatment of liquid effluents containing non-ferrous metal cations as well as radionuclides may be promising.*

**Key words:** titanite, titanosilicate precursor, titanium phosphate and silica-based composition, mesoporous sorbent, solution purification, single- and double-charge cations

**Для цитирования:**

Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В. Получение кремнийсодержащего титанофосфата в условиях гетерогенного синтеза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 96–104. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6636.

**For citation:**

Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V. Obtaining the silicon-containing titanium phosphate under heterogeneous synthesis conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 96–104. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6636.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время ученые и практики уделяют большой интерес композиционным материалам, полученным не простым механическим смешением компонентов, а химическим путем. Совместное действие полезных свойств таких композиций существенно превосходит простую сумму действий каждого компонента за счет синергетического эффекта.

В частности, на основе бинарной системы  $TiO_2 \cdot SiO_2$  синтезированы новые композиционные материалы с высокими механическими, оптическими, сорбционными и фотокаталитическими свойствами. С целью повышения дисперсности таких композиций используются методы, основанные на соосаждении кремния и титана(IV) из их растворов гидротермальным, золь-гель способами, осаждением из газовой фазы, гидролизом [1-5]. Зачастую в процессе синтеза добавляются модификаторы, повышающие то или иное свойство композиции или обеспечивающие ей селективный характер

[6, 7]. С учетом требований современной химии и материаловедения разработка новых композиционных материалов преследует цель не только повышения их свойств, но и улучшение экологических условий получения при снижении энергетических затрат. Поэтому технологии таких композиций весьма разнообразны.

Известны как бинарные, так и более сложные по составу минеральные и синтетические композиции, например, кальций-магниево-фосфатные, которые проявляют хорошие сорбционные свойства. Тонкоизмельченный минерал доломит (карбонаты Ca и Mg) рекомендуют использовать для очистки воды от нефти [8, 9]. При химической обработке доломита раствором фосфорной кислоты [10] получают сорбент, включающий фосфаты Ca и Mg. В работе [11] совместно с фосфорной кислотой добавляют кристаллические соединения сульфата титана(IV) или его раствор. Присутствие фосфата титана в композиции значительно повышает сорбционные свойства синтезированных композиций [12].

Интерес представляют композиции, состоящие из фосфата титана и кремнезема (КТФ). В работе [13] авторы предлагают проводить их синтез путем последовательного введения кремнийсодержащего раствора в раствор сульфата титана (IV), а затем фосфорной кислоты. В зависимости от условий температурной обработки выделенного при этом осадка получают продукт со свойствами атмосферостойкого пигмента или эффективного сорбента [14]. Способ можно значительно упростить в случае, когда для синтеза используют твердый прекурсор в виде титаносиликатного осадка. Так, в работе [15] авторы используют титаносиликатный осадок, выделенный из титанита при его обработке соляной кислотой, в состав которого входят оксиды  $TiO_2$  и  $SiO_2$  (ТСО). Однако при взаимодействии его с  $H_3PO_4$  не удалось достичь высокой степени перехода титана в титанофосфатную твердую фазу, что, по-видимому, связано с высокой устойчивостью рутильной структуры  $TiO_2$ .

Цель настоящих исследований состоит в изучении влияния структурных особенностей титаносиликатного осадка на его химическую активность при гетерогенном синтезе кремнийсодержащего титанофосфата.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования авторы использовали прекурсоры в виде гидратированных титаносиликатных осадков (ТСО-1, ТСО-2 и ТСО-3), полученных по различным методикам из минерального концентрата титанита  $CaTiSiO_5$ , который является техногенным отходом обогащения апатито-нефелиновой руды [16].

Методика получения ТСО-1. В сульфатный раствор титана(IV) с концентрацией  $90 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} TiO_2$ , полученный растворением в дистиллированной воде кристаллической соли  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ , которую получали при взаимодействии титанита с  $H_2SO_4$  по известной схеме [17], вводили раствор силиката натрия  $Na_2SiO_3$  (марка «хч») с концентрацией  $130 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  по  $SiO_2$ . Расход реагентов (по оксидам) при этом соответствовал мольному отношению  $TiO_2:SiO_2 = 1:1$ . Смесь перемешивали 1 ч и добавляли натриевую щелочь  $NaOH$  (марка «хч») в количестве, обеспечивающем pH 9,5-10. Процесс перемешивания проводили без принудительного нагревания в течение 3-4 ч.

Методика получения ТСО-2. В сульфатный раствор титана(IV) с концентрацией  $90 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} TiO_2$ , полученный растворением в дистиллированной воде кристаллической соли  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ , вводили раствор силиката натрия  $Na_2SiO_3$  (марка «хч») с

концентрацией  $130 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  по  $SiO_2$ . Расход реагентов (по оксидам) соответствовал мольному отношению  $TiO_2:SiO_2 = 1:1$ . Далее смесь нагревали до кипения и выдерживали в течение 4 ч при перемешивании.

Методика получения ТСО-3. Минеральный концентрат титанита измельчали до крупности частиц менее 60 мкм и полученный порошок добавляли в концентрированный раствор соляной кислоты 32%  $HCl$  (исходная соляная кислота содержит 37%  $HCl$ , марка «хч») из расчета образования суспензии с отношением твердой фазы к объему кислоты равном  $T:V_{ж} = 1:3,2$ . Суспензию нагревали до кипения и выдерживали при перемешивании в течение 10 ч.

Образовавшиеся по описанным методикам осадки отделяли от жидкой фазы фильтрованием под вакуумом, тщательно промывали их на фильтре дистиллированной водой для удаления «маточника» и сушили на воздухе в течение 24 ч с получением порошкообразного ТСО материала.

Методика синтеза кремнийсодержащего титанофосфата из ТСО заключалась в следующем. В стеклянный реактор с мешалкой и внешним обогревом заливали раствор фосфорной кислоты концентрации 30 и 50%  $H_3PO_4$  (использовали ортофосфорную кислоту марки «ч» концентрации 85%  $H_3PO_4$ ), и в него постепенно при перемешивании вводили порошок ТСО до достижения в реакционной смеси массового отношения  $TiO_2:P_2O_5 = 1:2$ . Также использовали порошок ТСО, который предварительно измельчали в шаровой планетарной мельнице (Fritsch - Pulverisette-7) в течение 1 ч со скоростью вращения барабана 600 об/мин. Соотношение шаров и порошка 10:1. Синтез проводили при температуре 20 °C и 50 °C в течение 5 ч. Полученную при этом фосфорнокислотную суспензию фильтровали, осадки промывали на фильтре дистиллированной водой, сушили при 65-70 °C, измельчали с помощью вибрационной мельницы типа К-1 и определяли их фазовый состав и сорбционные свойства.

Для обоснования экспериментальных данных использовали следующие методики анализа исходных, промежуточных и конечных продуктов. Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001, а также съемкой на растровом электронном микроскопе LEO 420 фирмы «ZEISS». Термические исследования проводились на ТГ/ДСК-анализаторе STA 409 PC/PG («NETZSCH», Германия) в воздушной атмосфере при скорости продувки 100 мл/мин со скоростью нагрева 15 град/мин в корундовом тигле в интервале температур 30-1000 °C. Химическим

анализом твердых продуктов устанавливали их компонентный состав. Для характеристики поверхностных свойств порошка использовали анализатор поверхности TriStar 3020. Сорбционную емкость полученных композиций по отношению к выбранным одно и двух валентным катионам устанавливали в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фазы 1:200 при их контактировании в течение 24 ч. Статическую сорбционную емкость сорбента,  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ , рассчитывали по формуле:  $E_{\text{ст}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V/m$ , где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрации металла в растворе,  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $V$  – объем раствора, мл,  $m$  – навеска сорбента, г. Содержание катионов в растворах до и после сорбции определялось на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав воздушно сухих осадков ТСО (прекурсоров), используемых для синтеза кремнийсодержащего титанофосфата, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ТСО в мас.%  
Table 1. Chemical composition of TSP in wt%

Образец	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Потери массы по ТГ-анализу
ТСО-1	45,8	34,3	16,1
ТСО-2	51,1	36,3	11,2
ТСО-3	55,0	37,5	8,4

Дифрактограммы ТСО (рис. 1) свидетельствуют о том, что фазовый состав образцов зависит от способа их получения. Образец ТСО-1, выделенный из смеси растворов сульфата титана(IV) и силиката натрия без последующего принудительного нагревания, представлен рентгеноаморфной фазой. ТСО-2, осажденный в тех же условиях, но дополнительно с выдержкой смеси при кипении в течение 4 ч, содержит помимо аморфной фазы кристаллический диоксид титана в виде анатаза. Образец ТСО-3, полученный при взаимодействии титана с соляной кислотой, представляет собой гомогенную смесь, состоящую из кристаллической фазы - рутила и рентгеноаморфного кремнезема.

Термолизом образцов ТСО установлено (рис. 2), что наиболее стабильной структурой обладает образец ТСО-3. Общая потеря массы его составляет 8,4 мас.%. Небольшой эндо пик при 116,5 °С соответствует удалению свободной воды. Пики, соответствующие фазовым превращениям, отсутствуют. Рентгеноаморфный образец ТСО-1 наиболее гидратирован. Потеря массы за счет удаления

свободной и кристаллизационной воды в интервале изменения температуры от 130 °С до 480 °С составляет 16,12 мас.%. Экзо пик при 648 °С свидетельствует о формировании кристаллической структуры анатаза. При этом потери массы равны 3,1 мас.%. Для ТСО-2 эндо пики, связанные с потерей воды (10,12 мас%), отмечены при 134,4 °С и 400 °С а в интервале изменения температуры 655-800 °С, происходит формирование и стабилизация структуры диоксида титана в виде анатаза. Масса образца при этом увеличилась примерно на 1 мас.%. Увеличение массы образца, возможно, связано с фазовым переходом части анатаза в более плотную структуру рутила. Поскольку количество последнего в образце значительно меньше чувствительности метода, на дифрактограммах рутил не идентифицируется.

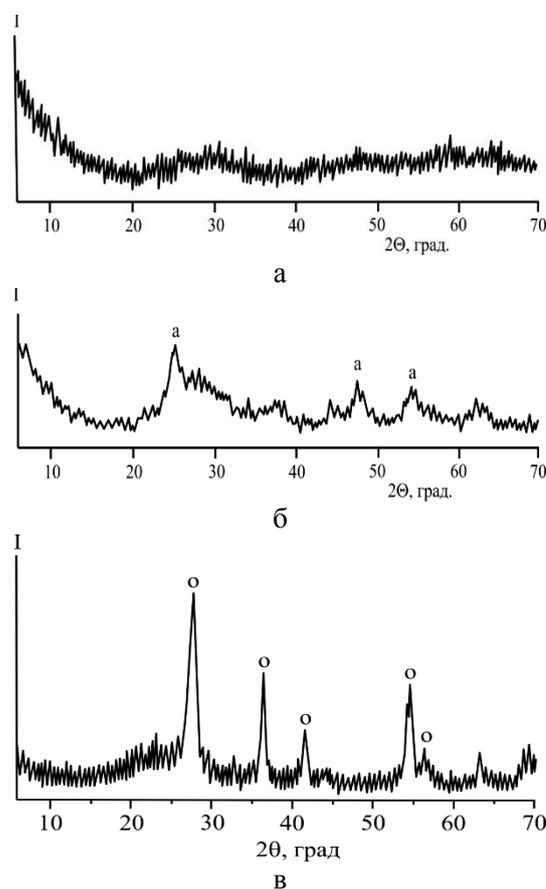


Рис. 1. Дифрактограммы титаносиликатных осадков: а – ТСО-1; б – ТСО-2; в – ТСО-3; а-анатаз, о – рутил  
Fig. 1. Powder X-Ray patterns of titanosilicate precipitates: а - TSP-1; б - TSP-2; в - TSP-3; а-anatase, о – rutile

Определены морфологические свойства образцов ТСО. Эти данные характеризуют морфологию частиц и необходимы для выбора условий их использования в качестве прекурсоров при синтезе кремнийсодержащих титанофосфатных композиций.

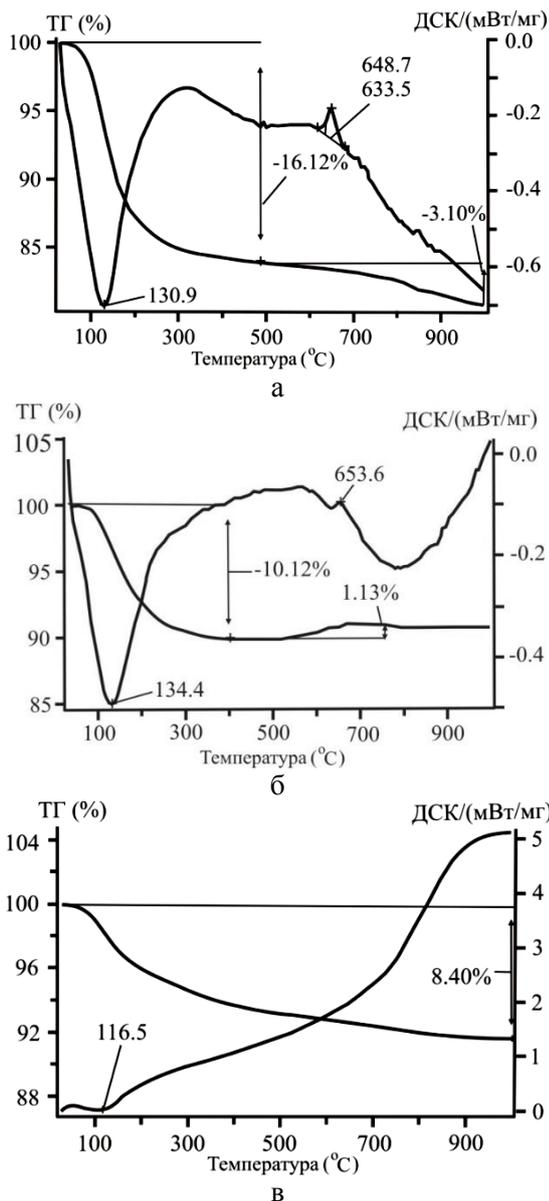


Рис. 2. ТГ и ДСК кривые термического разложения ТСО:  
а – ТСО-1; б – ТСО-2; в – ТСО-3  
Fig. 2. Results of the TG/DTA of titanosilicate precipitates:  
а - TSP-1; б - TSP-2; в - TSP-3

Таблица 2

Морфологические свойства образцов ТСО  
Table 2. Morphological properties of the TSP samples

№ образца	S уд, м <sup>2</sup> /г ВЕТ	V пор по адсорбции, см <sup>3</sup> /г	Dпор по адсорбции, нм
ТСО-1	292,17	0,270	4,852
ТСО-2	240,95	0,410	8,960
ТСО-3	26,60	0,069	14,340

Частицы мезопористых образцов ТСО-1 и ТСО-2 имеют достаточно развитую поверхность, что обусловлено присутствием в их составе гидратированных фаз диоксида титана и кремнезема. Более чем на порядок меньше показатель удельной

поверхности у образца ТСО-3, что свидетельствует о плотной упаковке кристаллических частиц рутила и низкой степени гидратации кремнезема. Общий объем пор на поверхности частиц в 3-6 раз меньше, чем у образцов ТСО-1 и ТСО-2.

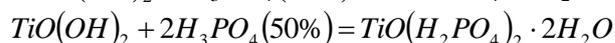
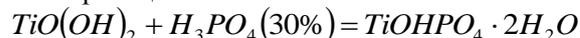
Результаты проведенных экспериментов, направленные на получение кремнийсодержащих титанофосфатных композиций, показали, что способ получения и структура ТСО-прекурсора оказывают заметное влияние на его реакционную способность в фосфорнокислотной среде, которая реализуется при синтезе (концентрация 30-50% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и изменении температуры в пределах 20-50 °С). Полученные при этом осадки, по данным РФА, рентгеноаморфны. Исключение составляют образцы экспериментов 11 и 12, в которых помимо рентгеноаморфной фазы присутствует рутил.

В табл. 3 приведены данные по изменению морфологии частиц формирующейся твердой фазы в зависимости от условий синтеза.

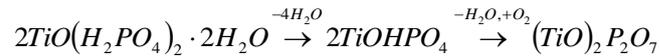
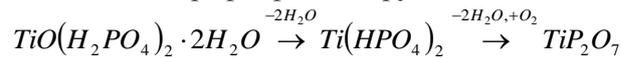
Наиболее высокие показатели по удельной поверхности и пористости отмечены у образцов, полученных из рентгеноаморфного прекурсора ТСО-1.

Для идентификации титановых новообразований в продуктах синтеза, содержащих рентгеноаморфную фазу, проводили их прокаливание при температуре 850 °С в течение 3 ч. На рис. 4 приведены дифрактограммы прокаленных образцов, которые свидетельствуют о том, что титановые фазы распределены в аморфной кремнеземной матрице.

Фазовые изменения под воздействием фосфорной кислоты претерпевает преимущественно титановая фаза ТСО. Механизм ее преобразования основан на топохимической реакции, которая протекает как на поверхности частиц, так и в их объеме. Титанофосфатные новообразования формируются по реакциям:



При прокаливании кремнийсодержащих титанофосфатных композиций наряду с удалением воды происходят процессы конденсации гидроксильных и гидрофосфатных групп:



О степени химического преобразования титановых фаз, входящих в состав ТСО в системе TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, можно судить лишь косвенно, основываясь на фазовый состав прокаленных продуктов реакции в табл. 4.

Таблица 3

Условия синтеза и характеристика морфологических свойств композиционного продукта  
 Table 3. Synthesis conditions and characterisation of the morphological properties of the composite product

№ п/п	Условия экспериментов	Морфологические свойства композиции		
		Суд, м <sup>2</sup> /г BET	V пор, см <sup>3</sup> /г адсорб- десорб	D пор, нм адсорб- десорб
1	TCO-1 + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	75,56	0,101-0,104	6,33/5,47
2	TCO-2 + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	40,77	0,010-0,011	6,71-6,05
3	TCO-1 + 50% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	173,50	0,230-0,240	6,12-5,85
4	TCO-2 + 50% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	43,22	0,023-0,023	6,48-5,91
5	TCO-1 + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -50 °С	139,58	0,324-0,324	11,69-11,37
6	TCO-2 + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -50 °С	58,68	0,081-0,082	7,31-6,85
7	TCO-1 с МА + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	188,64	0,300-0,310	3,83-3,52
8	TCO-1 с МА + 50% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	175,11	0,320-0,325	8,79-8,28
9	TCO-2 с МА + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	54,72	0,140-0,140	15,72-15,09
10	TCO-2 с МА + 50% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	50,14	0,120-0,120	11,30-11,20
11	TCO-3 с МА + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	8,33	0,009-0,012	8,93-8,74
12	TCO-3 с МА + 50% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t -20 °С	21,77	0,083-0,084	10,01-9,56

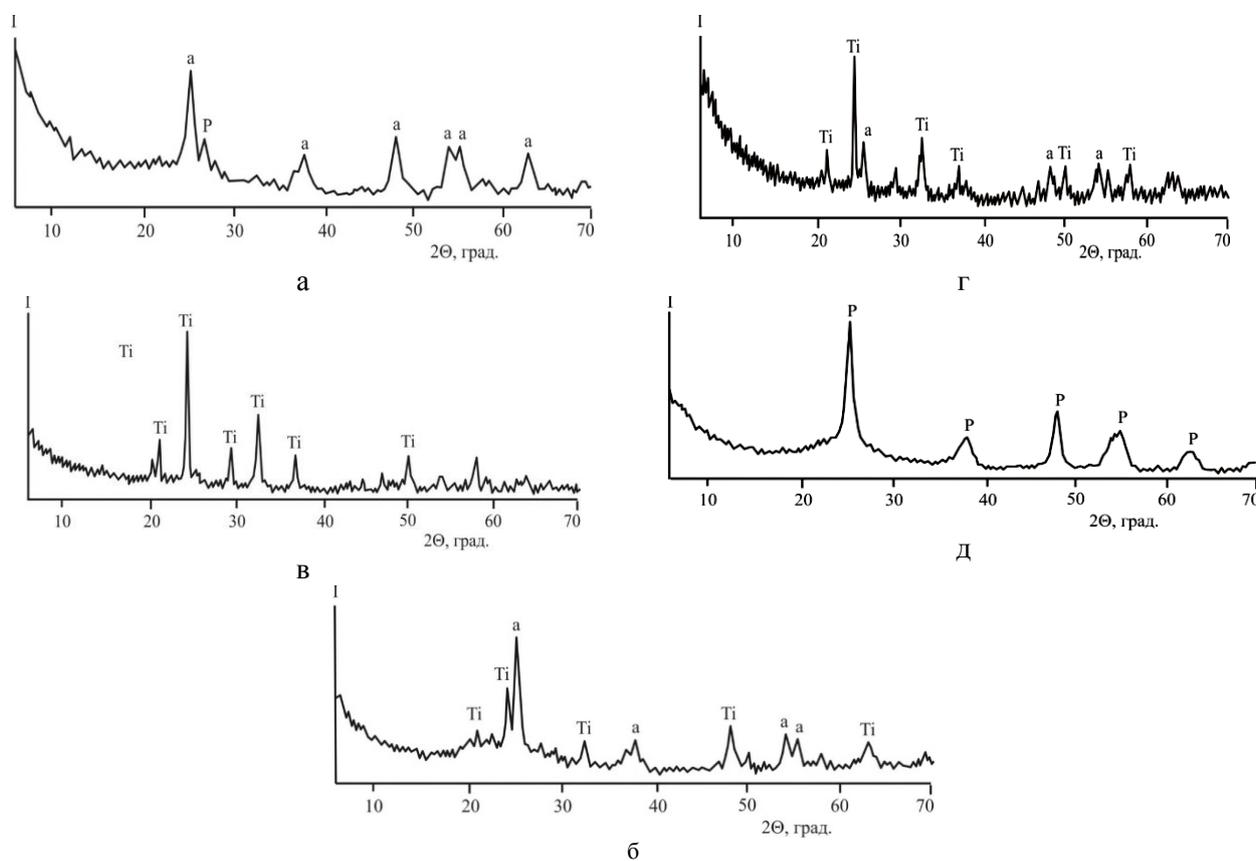


Рис. 4. Дифрактограммы прокаленных твердых фаз, полученных при взаимодействии ТСО с фосфорной кислотой: Условия экспериментов соответствуют таблице 3: А - № 3, № 4; б - № 5, № 6; в - № 7, № 8; г - № 9, № 10; д - № 11, № 12. (а- анатаз, р- рутил, Ti – в виде смеси фаз TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Fig. 4. The XRD patterns of calcined solid phases obtained by interaction of TSP with phosphoric acid. The conditions of experiments correspond to Table 3: А – N 3, N 4; б – N 5, N 6; в – N 7, N 8; г – N 9, N 10; д – N 11, N 12. (а- anatase, p- rutile, Ti – as mixture of phases TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Химическую реакцию с образованием фосфатов титана инициирует механоактивация прекурсора, в процессе которой происходит активация поверхности частиц за счет приобретения ею сво-

бодного заряда – последствия разрушения агломератов (рис. 4). Так, измельчение на планетарной мельнице порошков TCO-1 и TCO-2 перед взаимодействием их с фосфорной кислотой привело к уве-

личению количества фазы фосфата титана в композиционном продукте. Эффект усиливается с ростом концентрации фосфорной кислоты в системе  $TiO_2-SiO_2-H_3PO_4-H_2O$  и температуры синтеза. Причем влияние перечисленных факторов на повышение степени превращения титана(IV) в большей степени характерно для ТСО-1 с рыхлой рентгеноаморфной структурой. При использовании ТСО-3 эффект от перечисленных выше условий не прослеживается. Авторами сделан вывод, что химическая активность используемого прекурсора снижа-

ется с уменьшением в его составе аморфной составляющей в ряду: ТСО-1 > ТСО-2 > ТСО-3. Об этом свидетельствуют также данные электронной микроскопии, приведенные на рис. 5.

Определены сорбционные свойства синтезированных кремнийсодержащих титанофосфатных композиций – табл. 5. Растворы для сорбции готовили из хлоридов стронция, цезия и кобальта. Исходная концентрация катионов составляет, г/л:  $Cs^+ - 0,985$ ;  $Sr^{2+} - 0,895$ ;  $Co^{2+} - 0,963$ .

Таблица 4

Фазовый состав прокаленных образцов композиции  
Table 4. Phase composition of calcined composite samples

Условия опытов (см. табл. 3)	Результаты РФА	№ дифрактограмм
ТСО-1, ТСО-2 - 30% $H_3PO_4$ , 20 °С	анатаз + рутил примесь	1 (оп.3, 4)
ТСО-1, ТСО-2 - 30% $H_3PO_4$ , 50 °С	анатаз + $TiP_2O_7$ и $Ti_2O(PO_4)_2$	2 (оп.5, 6)
ТСО-1 (МА) - 30% и 50% $H_3PO_4$ , 20 °С	$TiP_2O_7$ + $Ti_2O(PO_4)_2$	3 (оп.7, 8)
ТСО-2 (МА) – 30 и 50% $H_3PO_4$ , 20 °С	$TiP_2O_7$ + $Ti_2O(PO_4)_2$ + анатаз примесь	4 (оп.9, 10)
ТСО-3 (МА), 50% $H_3PO_4$ , 20 °С	рутил	5 (оп.12)

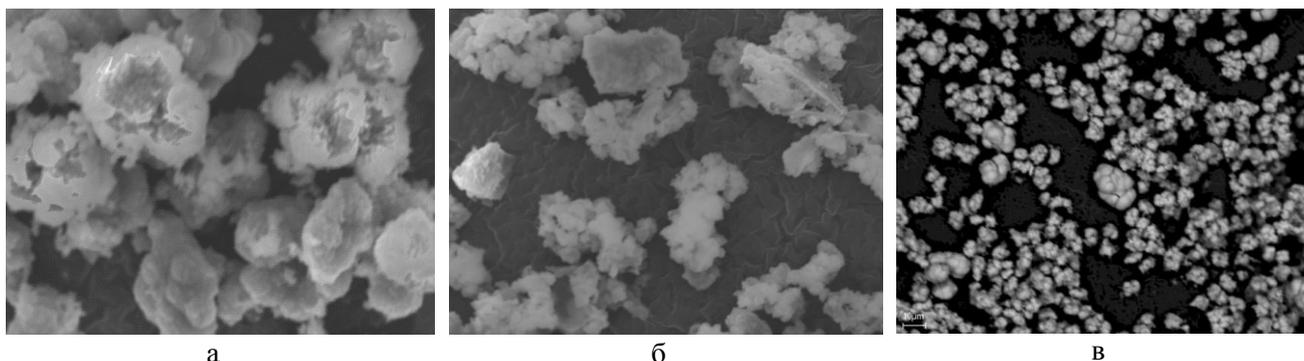


Рис. 5. SEM-изображение частиц композиций, синтезированных из ТСО в условиях: МА исходных ТСО, синтез - 30% и 50%  $H_3PO_4$ , t- 20 °С. Масштаб — 5 мкм; а - на основе ТСО-1, б - на основе ТСО-2, в - на основе ТСО-3  
Fig. 5. SEM images of particles of compositions synthesised from TSP under the conditions: MA initial TSP, synthesis - 30% and 50%  $H_3PO_4$ , t- 20 °С. Scale — 5  $\mu m$ ; а - based on TCO-1, б - based on TCO-2, в - based on TCO-3

Таблица 5

Статическая емкость (Ес) кремнийсодержащих титанофосфатных композиций  
Table 5. Static capacity (Es) of silicon-containing titanophosphate compositions

№ Опытов (табл.3)	Ес, мг/г		
	$Sr^{2+}$	$Cs^+$	$Co^{2+}$
1	26,1	50,0	28,2
2	32,0	86,5	28,4
3	20,5	74,5	19,3
4	22,4	72,2	18,0
5	32,6	98,0	21,0
6	34,2	94,4	29,8
7	44,7	126,0	33,0
8	58,1	152,2	35,5
9	36,0	98,4	30,9
10	50,7	92,8	29,9
11	8,0	10,3	9,2
12	12,1	16,0	11,0

Цеолит ZSM-5*	30	20	15
Фосфат титана*	272	195	66

Примечание: \* - образцы сравнения (промышленные сорбенты)

Note: \*- comparison samples (industrial sorbents)

#### ВЫВОДЫ

При изучении реакционной способности титаносиликатных прекурсоров (ТСО) в гетерогенной системе  $TiO_2-SiO_2-H_3PO_4-H_2O$  было установлено, что с ростом концентрации фосфорной кислоты и температуры степень химического преобразования твердых частиц повышается незначительно или не происходит вовсе. Предварительная механоактивация частиц ТСО заметно повышает эффективность топохимической реакции с образованием фосфата титана. При этом отмечено, что химическая активность используемого прекурсора

снижается с уменьшением в его составе аморфной составляющей в ряду: ТСО-1 > ТСО-2 > ТСО-3.

Синтезированные композиции рентгеноаморфны за исключением композиций, полученных из ТСО, которые содержат рутил. СЭМ-изображение образцов свидетельствуют, что титанофосфатные новообразования  $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) формируются из рентгеноаморфных прекурсоров. При их прокаливании наряду с удалением воды происходят процессы конденсации гидроксильных и гидрофосфатных групп с образованием пирофосфатов:  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  и  $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Показана корреляция между фазовым составом синтезированных композиций и морфологическими свойствами их частиц. В частности, чем больше в составе композиции титанофосфатной

фазы, тем выше показатели – Суд и Впор частиц и соответственно выше их сорбционная емкость. При сравнении сорбционных свойств синтезированных и традиционных сорбентов, используемых для очистки жидких стоков от радионуклидов  $\text{Sr}^{90}$   $\text{Cs}^{134}$ , а также токсичных катионов цветных металлов, в частности  $\text{Co}^{2+}$ , были получены сопоставимые показатели.

*Работа выполнена по теме НИР FMEZ-2022-0015.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The research was carried out on the theme of SRW FMEZ-2022-0015.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Shishmakov A.B., Koryakova O.V., Mikushina Yu.V., Petrov L.A., Molochnikov L.S., Antonov D.O.** Synthesis of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$  xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Т. 59. № 3. С. 159-165. DOI: 10.7868/S0044457X14030209.
2. **Поддenezhny E.N., Boyko A.A., Stotskaya O.A., Bogatyrev V.M., Petrus L.V., Semashko V.N.** Композиты, содержащие наноразмерные частицы оксидов титана и хрома, формируемые золь-гель методом. *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого.* 2006. № 2 (25). С. 25-30.
3. **Shishmakov A.B., Koryakova O.V., Seleznev A.S., Petrov L.A., Melkozerov S.A.** Synthesis of double oxides  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  with low titanium content by hydrolysis of tetrabutoxytitanium–tetraethoxysilane mixture in an atmosphere of water vapor and ammonia. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 2. С. 151-155. DOI: 10.1134/S1070427213020043.
4. **Suchita Kalele, Ravi Dey, Neha Hebalkar, Urban J., Gosavi S.W., Kulkarni S.K.** Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles. *PRAMANA J. Phys.* 2005. V. 65. N 5. P. 787–791. DOI: 10.1007/BF02704076.
5. **Siavash Haghighi.** Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  double layer nanofilm using sol-gel spin coating technique on quartz substrate for self-cleaning applications. *J. Sci. Today's World.* 2013. V. 2. N 4. P. 423–430.
6. **Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L.** Obtaining methods of titanium dioxide (Review). *Phys. Chem. Solid State.* 2010. V. 11. N 4. P. 815–831.
7. **Shchelokova E.A., Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G.** Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites. *Construct. Build. Mater.* 2021. V. 283. P. 122769. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122769.
8. **Николаева М.А., Пименов А.А., Быков Д.Е., Васильев А.В.** Доломитовая мука – новый сорбент для очистки нефтезагрязненных сточных вод. *Изв. Самар. науч. центра РАН.* 2014. Т. 16. № 1(7). С. 1880-1882.
9. **Maslova M., Mudruk N., Ivanets A.** The effect of pH on removal of toxic metal ions from aqueous solutions using composite sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates. *J. Water Proc. Eng.* 2021. 40. P. 101830. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101830.

#### REFERENCES

1. **Shishmakov A.B., Koryakova O.V., Mikushina Yu.V., Petrov L.A., Molochnikov L.S., Antonov D.O.** Synthesis of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$  xerogels by cohydrolysis of precursors in the absence of a solvent and redox catalysts. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Т. 59. N 3. С. 159-165. DOI: 10.7868/S0044457X14030209.
2. **Poddenezhny E.N., Boyko A.A., Stotskaya O.A., Bogatyrev V.M., Petrus L.V., Semashko V.N.** Composites containing nanoscale particles of titanium and chromium oxides formed by sol-gel method. *Vestn. Gomel. Gos. Tekhn. Univ. im. P.O. Sukhoi.* 2006. N 2 (25). P. 25-30 (in Russian).
3. **Shishmakov A.B., Koryakova O.V., Seleznev A.S., Petrov L.A., Melkozerov S.A.** Synthesis of double oxides  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  with low titanium content by hydrolysis of tetrabutoxytitanium–tetraethoxysilane mixture in an atmosphere of water vapor and ammonia. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 2. С. 151-155. DOI: 10.1134/S1070427213020043.
4. **Suchita Kalele, Ravi Dey, Neha Hebalkar, Urban J., Gosavi S.W., Kulkarni S.K.** Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles. *PRAMANA J. Phys.* 2005. V. 65. N 5. P. 787–791. DOI: 10.1007/BF02704076.
5. **Siavash Haghighi.** Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  double layer nanofilm using sol-gel spin coating technique on quartz substrate for self-cleaning applications. *J. Sci. Today's World.* 2013. V. 2. N 4. P. 423–430.
6. **Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L.** Obtaining methods of titanium dioxide (Review). *Phys. Chem. Solid State.* 2010. V. 11. N 4. P. 815–831.
7. **Shchelokova E.A., Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V., Kasikov A.G.** Synthesis and characterization of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites. *Construct. Build. Mater.* 2021. V. 283. P. 122769. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122769.
8. **Nikolaeva M.A., Pimenov A.A., Bykov D.E., Vasiliev A.V.** Dolomite flour is a new sorbent for the purification of oil-contaminated wastewater. *Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN.* 2014. V. 16. N 1(7). P. 1880-1882 (in Russian).
9. **Maslova M., Mudruk N., Ivanets A.** The effect of pH on removal of toxic metal ions from aqueous solutions using composite sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates. *J. Water Proc. Eng.* 2021. 40. P. 101830. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101830.

10. **Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Maslova M.V., Mudruk N.V.** New heterogeneous synthesis of mixed Ti-Ca-Mg phosphates as efficient sorbents of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 104. P. 151-159. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.09.00.
11. **Jones D.J., Aptel G., Brandhorst M.** High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination. *J. Mater. Chem.* 2000. 10. P. 1957-1963. DOI: 10.1039/b002474k.
12. **Parida K.M., Sahu B.B., Das D.P.** A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline  $\alpha$ -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. 270. P. 436-445. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.045.
13. **Lin R, Ding Y.** A review on the synthesis and applications of mesostructured transition metal phosphates. *Materials (Basel).* 2013. 6. P. 217-243. DOI: 10.3390/ma6010217.
14. **Trublet M., Rusanova D., Antzutkin O.N.** Revisiting syntheses of Ti(IV)/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-HPO<sub>4</sub> functional ion-exchangers, properties and features. *New J. Chem.* 2018. 42. P. 838-845. DOI: 10.1039/c7nj03065g.
15. **Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г.** Получение функциональных материалов из сырья с низким содержанием титана. *Хим. технология.* 2021. № 9. С. 399-406. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-9-399-406.
16. **Тигунов Л.П., Быковский Л.З., Зубков Л.Б.** Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. *Минерал. сырье. Сер. геол.-эконом.* Москва: изд-во ВИМС. 2005. № 17. 104 с.
17. **Lazareva I.V., Gerasimova L.G., Okhrimenko R.F., Maslova M.V.** Reaction of sphene with sulfuric acid solution. *Russ. J. of Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 1. P. 16-19. DOI: 10.1134/S1070427206010046.
18. **Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.** Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials. *Materials(Basel).* 2022. 15(5). P. 1922. DOI: 10.3390/ma15051922.
19. **Политаева Н.А., Слугин В.В., Тарановская Е.А., Алферов И.Н., Соловьев М.А., Захаревич А.М.** Гранулированные сорбционные материалы для очистки сточных вод ионов цинка (Zn<sup>2+</sup>). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 85-90. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5575.
20. **Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Филиппов Д.В., Извекова Т.В.** Физико-химические свойства сорбентов, используемых в очистке воды от нефтепродуктов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
10. **Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Maslova M.V., Mudruk N.V.** New heterogeneous synthesis of mixed Ti-Ca-Mg phosphates as efficient sorbents of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. V. 104. P. 151-159. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.09.00.
11. **Jones D.J., Aptel G., Brandhorst M.** High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination. *J. Mater. Chem.* 2000. 10. P. 1957-1963. DOI: 10.1039/b002474k.
12. **Parida K.M., Sahu B.B., Das D.P.** A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline  $\alpha$ -zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. 270. P. 436-445. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.045.
13. **Lin R, Ding Y.** A review on the synthesis and applications of mesostructured transition metal phosphates. *Materials (Basel).* 2013. 6. P. 217-243. DOI: 10.3390/ma6010217.
14. **Trublet M., Rusanova D., Antzutkin O.N.** Revisiting syntheses of Ti(IV)/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-HPO<sub>4</sub> functional ion-exchangers, properties and features. *New J. Chem.* 2018. 42. P. 838-845. DOI: 10.1039/c7nj03065g.
15. **Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Kiselev Yu.G.** Obtaining functional materials from raw materials with a low titanium content. *Khim. Tekhnol.* 2021. N 9. P. 399-406 (in Russian). DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-9-399-406.
16. **Tigunov L.P., Bykhovsky L.Z., Zubkov L.B.** Titanium ores of Russia: state and prospects of development. *Mineral. raw materials. Ser. geol.- economy. M.: Izd-vo VIMS.* 2005. N 17. 104 p. (in Russian).
17. **Lazareva I.V., Gerasimova L.G., Okhrimenko R.F., Maslova M.V.** Reaction of sphene with sulfuric acid solution. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 1. P. 16-19. DOI: 10.1134/S1070427206010046.
18. **Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.** Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials. *Materials(Basel).* 2022. 15(5). P. 1922. DOI: 10.3390/ma15051922.
19. **Politaeva N.A., Slugin V.V., Taranovskaya E.A., Alferov I.N., Soloviev M.A., Zakharevich A.M.** Granulated sorption materials for waste waters purification from zinc ions (Zn<sup>2+</sup>). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2017. V. 60. N 7. P. 85-90 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017607.5575.
20. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Filippov D.V., Izvekova T.V.** Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 7. P. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.

Поступила в редакцию 11.04.2022

Принята к опубликованию 03.10.2022

Received 11.04.2022

Accepted 03.10.2022