

**ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО ИОНООБМЕННИКА, ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СОРБЦИЯ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ**

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

Лидия Георгиевна Герасимова\*, Екатерина Сергеевна Щукина, Марина Валентиновна Маслова, Василий Владимирович Семушин

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

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

*Интенсивная эксплуатация объектов гражданского и оборонного назначения рождает серьезные экологические проблемы, требующие эффективного решения. Показано, что для очистки жидких стоков от токсичных веществ могут эффективно использоваться новые сорбционные материалы специфической минералоподобной структуры. К таким материалам относятся щелочные титаносиликаты каркасной структуры с широкими каналами, которые обеспечивают высокую степень необратимого поглощения катионов, при этом устойчивы к температурному и химическому воздействию. Разработан инновационный способ высокотемпературного гидротермального синтеза титаносиликатного прекурсора, приготовленного смешением растворов силиката натрия и сульфата титанила(IV), с получением кристаллического осадка каркасного строения со структурой минерала иванюкита – щелочного титаносиликата. Во внекаркасных каналах находятся вода и катионы натрия, способные к ионнообменным реакциям. По данным РФА исследуемый образец состоит из одной фазы, отвечающей формуле  $\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$ , с кубической структурой. Синтезированный мезопористый материал представляет собой порошок, агломерированный в частицы размером 50-100 нм. Методом экструзии, без дополнительной добавки связующего, сформированы гранулы с показателем прочности – 12,5 МПа и соответственно с высокой гидравлической устойчивостью. Распределение пор по размерам рассчитывали ВЖН методом по кривой десорбции. Для порошка отмечено достаточно однородное распределение пор по размерам 8-18 нм, для гранул за счет агломерирования частиц характерны широкие мезопоры и макропоры с размером 10-50 нм. Изучены сорбционные свойства иванюкита в статическом и динамическом режимах. По кинетике поглощения двухзарядных катионов предложен ряд активности  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Для гранулированного материала рассчитаны коэффициенты распределения катионов, в мл/г:  $\text{Co}^{2+}$  -  $9,2 \cdot 10^3$ ;  $\text{Ni}^{2+}$  -  $9,7 \cdot 10^3$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  -  $1,7 \cdot 10^4$ . С использованием данных рентгеновского микронзондового анализа определено содержание Me в сорбенте после сорбции. Рассчитана степень замещения в системе  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$ , которая составляет 84-95%. Использование каркасного титаносиликатного сорбента для очистки растворов, содержащих катионы переходных металлов, может быть перспективным.*

**Ключевые слова:** титаносиликатные сорбенты, каркасная структура, порошок, гранулы, цветные металлы, очистка растворов

**Для цитирования:**

Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В., Семушин В.В. Получение титаносиликатного ионообменника, технические свойства, сорбция двухзарядных катионов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 115–122

**For citation:**

Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Semushin V.V. Obtaining titanosilicate ion-exchanger, technical properties, sorption of doubly charged cations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 115–122

**OBTAINING TITANOSILICATE ION-EXCHANGER, TECHNICAL PROPERTIES, SORPTION OF DOUBLY CHARGED CATIONS**

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

Lidia G. Gerasimova, Ekaterina S. Shchukina, Marina V. Maslova, Vasiliy V. Semushin

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre Kola Science Centre of the RAS, Science Centre of the RAS, Akademgorodok, 26a, Apatity, 184209, Russia

E-mail: l.gerasimova@ksc.ru, e.shchukina@ksc.ru, m.maslova@ksc.ru, v.semushin@ksc.ru

*Intensive operation of civil and defense facilities gives rise to the serious environmental problems that require an effective solution. It is shown that new sorption materials with a specific mineral-like structure can be effectively used to purify liquid effluents from toxic substances. Such materials include alkaline titanosilicates of the framework structure with wide channels, which provide the high degree of the irreversible absorption of cations while being resistant to temperature and chemical influences. The new innovative method has been developed for high-temperature hydrothermal synthesis of the titanosilicate precursor prepared by mixing solutions of the sodium silicate and titanyl(IV) sulfate, with the formation of the crystalline precipitate, the structure of which is similar to the mineral variety of ivanyukite - an alkaline framework titanosilicate in the channels of which there are water and sodium cations capable of ion exchange reactions. According to XRD data, the sample under study is represented by a single phase of cubic structure corresponding to the formula  $\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$ . The synthesized mesoporous material is a powder agglomerated into particles with a size of 50-100 nm. The method of extrusion, without additional binder addition, are formed granules with a strength index of 12.5 MPa and, accordingly, with high hydraulic stability. The pore size distribution was calculated by the BJH method from the desorption curve. The powder has a fairly homogeneous pore size distribution of 8-18 nm, the granules due to agglomeration of particles are characterized by wide mesopores and macropores with a size of 10-50 nm. The sorption properties of the ivanyukite have been studied in the static and dynamic modes. Based on the absorption kinetics of the doubly charged cations, a number of activities have been proposed  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . The distribution coefficients of cations were calculated for the granular material, in ml/g:  $\text{Co}^{2+} - 9.2 \cdot 10^3$ ;  $\text{Ni}^{2+} - 9.7 \cdot 10^3$ ;  $\text{Cu}^{2+} - 1.7 \cdot 10^4$ . The content of Me in the sorbent after sorption was determined using X-ray microprobe analysis data. The degree of substitution in the  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$  system was calculated, which is 84-95%. The use of the framework titanosilicate sorbent for the purification of the solutions containing transition metal cations may be promising.*

**Key words:** titanosilicate sorbents, framework structure, powder, granules, non-ferrous metals, solution purification

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема очистки жидких отходов от цветных металлов стоит особенно остро, поскольку они наносят огромный вред живой природе. Широкое использование для этих целей синтетических неорганических сорбционных материалов может значительно сократить вредное воздействие веществ в регионах с горно-обогатительными, химическими предприятиями, а также с объектами оборонной сферы деятельности. Традиционные методы очистки

жидких стоков и воды – осаждение, отстаивание, коагуляция не позволяют снизить концентрацию катионов металлов до требуемых показателей ПДК. Как правило, процесс очистки завершается сорбцией катионов в динамическом режиме, что позволяет достичь нормативных показателей без дополнительного расхода реагентов. Динамический режим очистки основан на использовании гранулированного сорбционного материала, при выборе которого необходимо учитывать механиче-

скую, химическую, радиохимическую устойчивость гранул в водных средах, при высокой степени поглощения вредных веществ. Ассортимент синтетических сорбционных материалов, которые можно применять в технологии очистки стоков, в частности от двухзарядных катионов цветных металлов, достаточно широкий [1-4]. Особенно распространены соединения на основе титана(IV) – фосфаты и гидроксиды простые [5] и комплексные, например, с гидроксидом циркония [6]. Сорбционная активность фосфатов титана обусловлена присутствием функциональных групп, с комплексообразующим действием, т.е. сорбция происходит за счет обмена на противоионы [7, 8]. Синтетические щелочные титаносиликаты каркасного строения (Ti-Si) в качестве сорбентов используются сравнительно недавно. Известны синтезированные из хлоридных растворов титана(IV) аналоги минерала зорита [9], ситинакита [10], иванюкита [11], которые проявляют достаточно высокую способность к поглощению из растворов катионов цезия, стронция, а также катионов цветных металлов. Причина тому кроется в их структурной специфике. Основной структуры Ti-Si и, в частности, иванюкита является каркас  $[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3]^{3-}$ , в каналах которого локализуются внекаркасные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [11]. Этот факт и обуславливает протекание ионообменных процессов. Если синтез и сорбционные свойства ионообменников со структурой подобной минералам зорита и ситинакита достаточно хорошо изучены, то гранулированному сорбенту со структурой иванюкита в литературе уделено недостаточно внимания.

Цель настоящих исследований заключается в изучении технических и сорбционных свойств гранулированного иванюкита, синтезированного с использованием растворов сульфата титанила(IV), по отношению к катионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типовая методика синтеза щелочных титаносиликатов(Ti-Si) со структурой, подобной природным минералам, заключается в смешивании растворов силиката натрия и титана (IV) с образованием коллоидного прекурсора, который выдерживают в автоклаве при высокой температуре. В литературе обсуждают различные технологические и физико-химические аспекты синтеза: выбор исходных структурообразующих титановых и кремниевых реагентов, их мольное соотношение и pH реакционной смеси, температурный и времен-

ной режимы технологических стадий [12-14], добавка органических соединений для регулирования реакционной активности компонентов смеси [15]. Как правило, источником титана(IV) для синтеза Ti-Si является раствор тетраоксида титана. В наших исследованиях для синтеза использовалась титановая соль в виде сульфата титанила –  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТ), полученная из минерального концентрата титанита( $\text{CaTiSiO}_5$ ) – техногенного отхода обогащения хибинской апатито-нефелиновой руды [16]. Из СТ готовили раствор с концентрацией, моль/л:  $\text{TiO}_2$  – 1 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1,1-1,5, который постепенно добавляли в щелочной реагент, состоящий из натриевого жидкого стекла с концентрацией  $\text{SiO}_2$  – 33,5 мас.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 11,5 мас.% (плотность – 1,50 г/дм<sup>3</sup>), натриевой и калиевой щелочей (NaOH, KOH, марка «ч.»). Количество щелочных реагентов по отношению к титану(IV) в молях выше стехиометрического и составляет  $\text{TiO}_2:4\text{SiO}_2:4,5\text{Na}_2\text{O}:0,5\text{K}_2\text{O}:150\text{H}_2\text{O}$  [17-19]. Полученную суспензию с pH 12-12,5 перемешивали 2 ч, после чего образовавшийся коллоидный прекурсор помещали в автоклав. Продолжительность выдержки реакционной массы в автоклаве 70 ч при температуре 180-190 °С. Влажный кристаллический осадок, полученный в названных условиях, отфильтровывали под вакуумом, промывали водой, после чего сушили при 70 °С в течение 20 ч с получением порошкообразного материала.

Фазовый состав порошка устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с использованием базы данных ICDD-2019. СЭМ – изображения частиц сорбента сняты с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-LEO 420 с приставкой для рентгеновского микронзондового анализа INCA 400. Концентрацию катионов в растворах определяли на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC (Perkin Elmer, США). Состав порошка после сушки, установленный химическим анализом, мас. %:  $\text{TiO}_2$  – 40,3,  $\text{SiO}_2$  – 23,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 10,1;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,1; остальное – вода. По данным РФА, исследуемый образец представлен фазой, подобной минералу иванюкит -Na-C кубической структуры и отвечающей формуле  $\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1). Частицы порошка представляют собой агломераты кристаллов размером 50-100 нм.

Гранулы получали экструзией влажного кристаллического осадка без дополнительной добавки в него связующего [20]. Предполагали, что связующим в наших экспериментах могут быть аморфные соединения кремния, присутствующие в

осадке. Изучено влияние расхода воды, затраченной на промывку осадка, на прочность гранул при сжатии и их устойчивость в водной среде. Промывку проводили методом репульсации. Навеску осадка в количестве 50 г помещали в заданный объем дистиллированной воды ( $T:V_{H_2O} = 1:0-2$ ) и перемешивали пульпу в течение 30 мин, после чего фильтрацией отделяли промытый осадок и формировали из него гранулы, которые сушили при 70 °С в течение 20 ч. Показатель pH синтезированных сорбентов соответствует 9-9,4. Прочность гранул (в МПа) определяли по формуле

$$P = \frac{F}{S},$$

где  $S$  – сечение гранулы, мм,  $F$  – сила, необходимая для разрушения одной гранулы (устанавливалась с помощью прибора ИПГ-1 МПа ГОСТ 21560.2-8). Полученный усредненный показатель прочности (из 20 испытуемых гранул) равен – 12,5 МПа. Для определения гидравлической устойчивости гранул 1 г образца заливали водой – 50 мл и в течение 100 ч выдерживали без нагревания и перемешивания. Устойчивость оценивали по потере массы (мас.%) образца за счет разрушенных гранул.

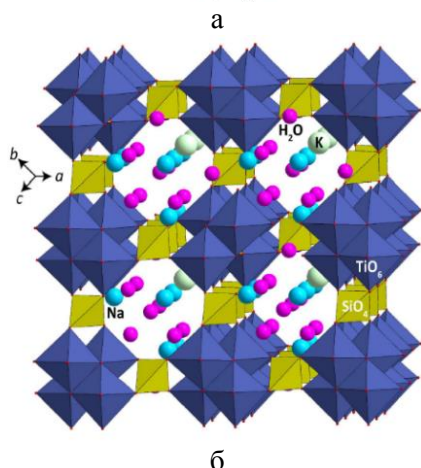
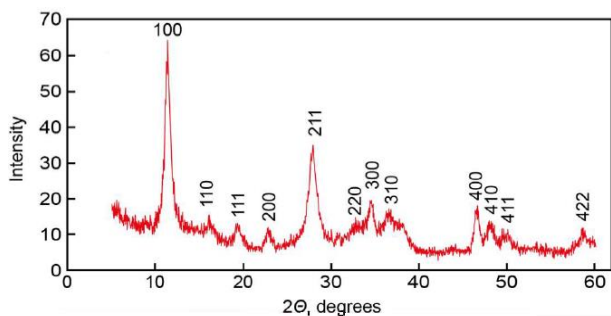


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и кристаллическая структура (б) иванюкита

Fig. 1. Powder X-ray pattern (a) of ivanyukite and crystal structures (б)

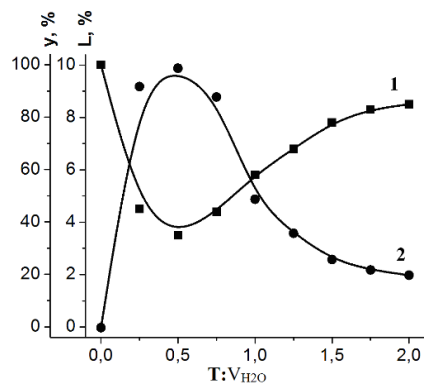


Рис. 2. Влияние расхода воды на промывку влажного кристаллического осадка на показатели: 1 - L (содержание SiO<sub>2</sub> свобод в сорбенте, мас% от исходного) и 2 - Y (устойчивость гранул, %)

Fig. 2. Effect of water consumption for washing of the wet crystalline precipitate on the indicators: 1 - L (SiO<sub>2</sub> content in the sorbent, wt% of the initial) and 2 - Y (stability of granules, %)

Судя по данным, приведенным на рис. 2, можно предположить, что связующим является активный гель кремнекислоты, который формируется при промывке осадка по реакции  $Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NaOH$ . Причем по мере увеличения расхода воды устойчивость геля снижается, поскольку частицы его укрупняются вплоть до образования осадка, который практически полностью остается в промытом продукте. Показатель pH осадка после промывки изменяется от его первоначального значения 12,3 до 11,0. Устойчивость гранул к водной среде также снижается по причине дезактивации частиц кремнекислоты, вызванной их агрегированием с потерей активных центров. Таким образом, расход дистиллированной воды на промывку регламентируется и соответствует отношению  $T:V_{H_2O} = 1:0,25-0,50$ . На рис. 3 приведены фотографии титаносиликатного сорбента в виде порошка и гранул.



Рис. 3. Фотографии гранул и порошка сорбента на основе синтетического иванюкита. Размер гранулы: длина 1-1,5 мм, диаметр – 1 мм

Fig. 3. Photos of the granules and powder of the sorbent based on the synthetic ivanyukite. The granule size: length -1-1.5 mm, diameter - 1 mm

Изучены поверхностные и сорбционные свойства порошка и гранул. Показано, что гранулирование изменяет текстурные свойства конечного продукта. Увеличивается общий объем и средний диаметр пор, при этом примерно на 10% уменьшается удельная поверхность (табл. 1).

Таблица 1

## Поверхностные свойства гранул и порошка

Table 1. Surface properties of the granules and powder

Сорбент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г (адсорб.)	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г (десорб.)	$D_{пор}$ , нм (адсорб.)	$D_{пор}$ , нм (десорб.)
гранулы	153,3	0,612	0,616	21,0	20,15
порошок	170,0	0,513	0,522	11,19	9,81

Распределение пор по размерам рассчитывали ВЖН методом по кривой десорбции. Для порошка отмечено достаточно однородное распределение пор по размерам 8-18 нм, для гранул за счет агломерирования частиц характерны широкие мезопоры и макропоры с размером 10-50 нм (рис. 3).

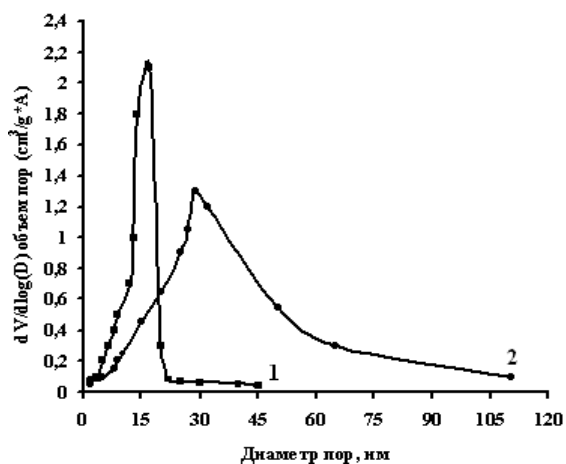


Рис. 4. Распределение пор по размерам на частицах сорбента: 1 – порошок; 2 – гранулы

Fig. 4. Pore size distribution on the sorbent particles: 1 - powder; 2 - granules

При изучении сорбции в статических условиях катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  из модельных растворов навеску порошка или гранул помещали в водные растворы хлоридов металлов концентрации 1 г·л<sup>-1</sup> по Me (pH 6,0-6,5). Соотношение твердой и жидкой фаз 1:200. Смесь выдерживали при температуре 20 °С и постоянном перемешивании в течение 24 ч, после чего сорбент отделяли и в равновесной жидкой фазе определяли остаточное содержание  $Me^{2+}$ . Статическую емкость сорбента (мг/г) рассчитывали по формуле

$$COE = (C_0 - C_p) \cdot V/m,$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация

иона металла в растворе;  $V$  – объем раствора л;  $m$  – навеска сорбента, г. [21-23] (табл. 2). Судя по показателям, сорбционная емкость порошка несколько выше, чем у гранул, и лишь незначительно отличается от теоретически возможных показателей.

Таблица 2

Статическая сорбционная емкость гранул и порошка сорбента, мг·г<sup>-1</sup>/мг-экв·г<sup>-1</sup>Table 2. Static sorption capacity of sorbent granules and powder, mg·g<sup>-1</sup>/mg-equiv·g<sup>-1</sup>

Сорбент	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	pH
порошок	100,1/3,39	120,4/4,10	150,0/4,76	9,0
гранулы	103,2/3,50	113,8/3,88	139,7/4,43	9,4

На рис. 4 приведены кинетические зависимости сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на порошке, представленные в координатах степень достижения равновесия ( $F$ ) в сорбционной системе от времени контакта сорбента с сорбатом. Расчет проводили по формуле  $F = COE_t / COE_{\infty}$ , где  $COE_t$  и  $COE_{\infty}$  (мг·г<sup>-1</sup>) – количество сорбированного иона в момент времени  $t$  и при достижении максимального показателя сорбции [24].

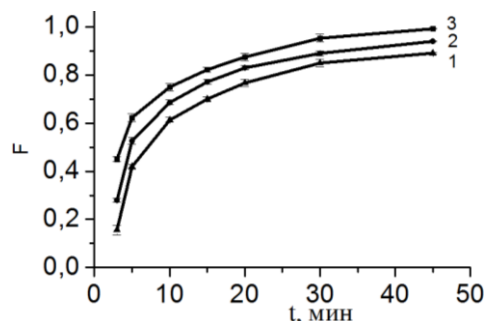


Рис. 5. Кинетическая зависимость сорбции катионов на порошке: 1 -  $Cu^{2+}$ , 2 -  $Ni^{2+}$  и 3 -  $Co^{2+}$

Fig. 5. Kinetic dependence of the cation sorption on the powder: 1 -  $Cu^{2+}$ , 2 -  $Ni^{2+}$ , 3 -  $Co^{2+}$

Вначале поглощение катионов протекает на энергетически выгодных реакционных центрах, расположенных на поверхности сорбента, как за счет ионного обмена, так и в результате гидратации сорбированных катионов под воздействием щелочной среды (pH-9-9,4). Это подтверждается изменением цвета частиц сорбента. Розовый цвет характерен для гидроксида кобальта, светло-зеленый для гидроксида никеля, голубой для гидроксида меди.

Далее скорость ионного обмена замедляется, что связано с диффузионными процессами, препятствующими проникновению катиона внутрь матрицы ионита. В целом сорбционный процесс протекает довольно быстро. Основное количество

катионов сорбируется в течение 1 ч. По кинетике поглощения катионов просматривается ряд  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

С использованием гранулированного иванюкита проведена сорбция катионов кобальта, никеля и меди в динамическом режиме. Для этого использовалась стеклянная сорбционная колонка емкостью 100 мл с загрузкой сорбента в количестве 5 г (примерно 5 мл). Модельные растворы хлоридов с концентрацией по  $\text{Me}$  100 мг/л пропускались через колонку со скоростью 20 кол.об/ч. Полное насыщение сорбента наступает для катиона меди после пропускания – 10,5 л, для никеля – 7,5 л, для кобальта – 6,9 л. По результатам, полученным при проведении сорбции в динамическом режиме, рассчитан коэффициент распределения  $K_d$  (мл·г<sup>-1</sup>) как

$$K_d = (C_0 - C_p)V/C_p m,$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация иона металла в растворе;  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – навеска ионита, г [18]. Коэффициенты распределения катионов, в мл/г: для  $\text{Co}^{2+}$  –  $9,2 \cdot 10^3$ ; для  $\text{Ni}^{2+}$  –  $9,7 \cdot 10^3$  и для  $\text{Cu}^{2+}$  –  $1,7 \cdot 10^4$ .

Сорбенты после насыщения катионами выгружали из колонки, промывали дистиллированной водой и после сушки при 50 °С определяли состав и морфологию поверхности частиц. Образцы для анализа готовили путем измельчения гранул в механической ступке. Среднее содержание компонентов в точках, выбранных на поверхности частиц, по данным рентгеновского микрозондового анализа приведено в табл. 3.

Таблица 3

Результаты рентгеновского микрозондового анализа, усредненное содержание катионов, мас%  
Table 3. Results of X-ray microprobe analysis, average cation content, wt%

Спектры образцов	O	Si	K	Ti	Na
Иванюкит, исх	57,0	11,1	2,67	24,3	7,5
Иванюкит с $\text{Co}^{2+}$	58,3	8,9	3,01	22,7	<b>Co</b> 7,84
Иванюкит с $\text{Ni}^{2+}$	55,9	9,1	2,77	25,3	<b>Ni</b> 8,91
Иванюкит с $\text{Cu}^{2+}$	56,7	9,1	2,44	24,2	<b>Cu</b> 9,94

Анализируя результаты, можно сказать, что натрий в указанных на рисунках точках образцов сорбента не обнаружен, т.е. практически полностью замещается на катионы цветных металлов. При этом калий остается в составе ионита. Рассчитана степень замещения в системе  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$ . Показатели приведены в табл. 4.

Таблица 4

Степень замещения в системе  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$   
Table 4. The degree of the substitution in the system  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$

Компонент	Содержание в сорбенте, мг-экв	Степень замещения, %
$\text{Na}^+$	0,326	-
$\text{Co}^{2+}$	0,266	81,6
$\text{Ni}^{2+}$	0,304	93,3
$\text{Cu}^{2+}$	0,312	95,7

Повышение степени замещения в ряду  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  коррелирует с повышением показателей осаждения гидроксидов  $\text{Me}$ , соответственно рН 5,2; 7,6; 7,9. С учетом того, что рН сорбента имеет щелочной характер, велика вероятность осаждения на поверхности его частиц гидроксида кобальта в меньшем количестве, чем гидроксида меди.

#### ВЫВОДЫ

Методом гидротермального синтеза коллоидного титаносиликатного прекурсора, полученного смешением растворов титановой соли –  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , натриевого жидкого стекла, с добавкой натриевой и калиевой щелочей в процессе выдержки смеси в автоклаве 70 ч при температуре 180–190 °С выделен кристаллический осадок, структура которого подобна минеральной разновидности щелочного титаносиликата – иванюкита, соответствующего формуле  $\text{Na}_3\text{K}(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Найдены условия промывки кристаллического продукта гидротермального синтеза, обеспечивающие формирование из него методом экструзии гранул, устойчивых к гидравлическому воздействию. Изучены сорбционные свойства порошка и гранул иванюкита, соответственно в статическом и динамическом режимах. Установлено, что показатели поверхностных свойств частиц синтетического иванюкита характеризуют его как мезопористый материал с различным распределением пор по размерам: для порошка – 8–18 нм, для гранул – 10–50 нм. По кинетике поглощения катионов порошком просматривается ряд активности  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Рассчитаны коэффициенты распределения катионов, в мл/г: для  $\text{Co}^{2+}$  –  $9,2 \cdot 10^3$ ; для  $\text{Ni}^{2+}$  –  $9,7 \cdot 10^3$  и для  $\text{Cu}^{2+}$  –  $1,7 \cdot 10^4$ . С использованием рентгеновского микрозондового анализа установлено содержание в сорбенте цветных металлов и определена степень замещения в системе  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^+$ .

С учетом того, что получаемый авторами гранулированный сорбент нового состава по свойствам значительно превосходит известные титано-

силикаты, например, синтетические цеолиты, а сырьем для его получения является отход обогащения хибинской апатито-нефелиновой руды, то его реализация на рынке неорганических сорбентов имеет определенные перспективы.

Работа выполнена при поддержке Кольского научного центра Российской академии наук

(AAAA-A18-118030690027-9) и Российского фонда фундаментальных исследований (18-29-12039).

This work was supported by the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (AAAA-A18-118030690027-9) and the Russian Foundation for Basic Research (18-29-12039).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Рос. хим. журн.* 2006. Т.1. № 5. С. 55-63.
2. Jie L., Xiangxue W., Guixia Z. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. N 7. P. 2322-2356. DOI: 10.1039/C7CS00543A.
3. 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 от ионов цинка ( $Zn^{2+}$ ). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 85-90. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5575.
4. 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. 136-142. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
5. De Raffe G., Aloise A., De Luca P., Vuono D., Tagarelli A., Nagy J.B. Kinetic and thermodynamic effects during the adsorption of heavy metals on ETS-4 and ETS-10 microporous materials. *J. Porous Mater.* 2016. V. 23. N 2. P. 389-400. DOI: 10.1007/s10934-015-0092-9.
6. 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), and titanium(IV) phosphates. *J. Coll. Interface Sci.* 2004. V. 270. N 2. P. 436-445. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.045.
7. Taylor-Pashow K.M.L., Shehee T.C., Hobbs D.T. Advances in inorganic and hybrid ion exchangers. *Solv. Extract. Ion Exch.* 2013. V. 31. N 2. P. 122 - 170. DOI: 10.1080/07366299.2012.735510.
8. Ali K.A., Leena P., Anish K. An advanced nano-composite cation-exchanger polypyrrole zirconium titanium phosphate as a Th(IV)-selective potentiometric sensor: preparation, characterization and its analytical application. *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. N 13. P.3610-3625 . DOI: 10.1007/s10853-010-4407-6.
9. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco Jr. A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using  $Ti(SO_4)_2$ . *Micropor. Mesopor. Mat.* 2005. V. 81. N 1 -3. P. 1 -10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.006.
10. Перовский И.А., Бурцев И.Н. Гидротермический синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения. *Вестн. Коми НЦ РАН.* Сыктывкар. 2013. № 3 (219). С 16-19.
11. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *American Mineralogist.* 2009. V. 94. P. 1450-1458. DOI: 10.2138/am.2009.3065.

#### REFERENCES

1. Myasoedova G.V., Nikashina V.A. Sorption materials for the extraction of radionuclides from aqueous media. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 1. N 5. P. 55-63 (in Russian).
2. Jie L., Xiangxue W., Guixia Z. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. N 7. P. 2322-2356. DOI: 10.1039/C7CS00543A.
3. 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 ( $Zn^{2+}$ ). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 7. P. 85-90. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5575.
4. 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.
5. De Raffe G., Aloise A., De Luca P., Vuono D., Tagarelli A., Nagy J.B. Kinetic and thermodynamic effects during the adsorption of heavy metals on ETS-4 and ETS-10 microporous materials. *J. Porous Mater.* 2016. V. 23. N 2. P. 389-400. DOI: 10.1007/s10934-015-0092-9.
6. 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), and titanium(IV) phosphates. *J. Coll. Interface Sci.* 2004. V. 270. N 2. P. 436-445. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.045.
7. Taylor-Pashow K.M.L., Shehee T.C., Hobbs D.T. Advances in inorganic and hybrid ion exchangers. *Solv. Extract. Ion Exch.* 2013. V. 31. N 2. P. 122 - 170. DOI: 10.1080/07366299.2012.735510.
8. Ali K.A., Leena P., Anish K. An advanced nano-composite cation-exchanger polypyrrole zirconium titanium phosphate as a Th(IV)-selective potentiometric sensor: preparation, characterization and its analytical application. *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. N 13. P.3610-3625 . DOI: 10.1007/s10853-010-4407-6.
9. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco Jr. A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using  $Ti(SO_4)_2$ . *Micropor. Mesopor. Mat.* 2005. V. 81. N 1 -3. P. 1 -10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.006.
10. Perovskiy I.A., Burtsev I.N. Hydrothermal synthesis of sitinakite based on leucoxene from the Yaregskoye deposit. *Vestn. Komi NTs RAN.* 2013. N 3 (219). P. 16-19.
11. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *American Mineralogist.* 2009. V. 94. P. 1450-1458. DOI: 10.2138/am.2009.3065.

12. **Turta N., De Luca P., Bilba N., Nagy J., Nastro A.** Synthesis of titanosilicate ETS-10 in presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 112. N 1-3. P. 425–431. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.019.
13. **Turta N.A., Veltri M., Vuono D., De Luca P., Bilba N., Nastro A.** Effect of crystallization temperature on the synthesis of ETS-4 and ETS-10 titanosilicates. *J. Porous Mater.* 2009. V. 16. N 5. P. 527–536. DOI: 10.1007/s10934-008-9229-4.
14. **Gerasimova L.G., Maslova M.V., Nikolaev A.I.** Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite. *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39. N 5. P. 602–608. DOI: 10.1134/S1087659613050076.
15. **Ivanovici S., Kickelbick G.** Synthesis of hybrid polysiloxane-MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Zr) nanoparticles through a sol–gel route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008. V. 46. N 3. P. 273–280. DOI: 10.1007/s10971-008-1684-5.
16. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y.** Titanite ores of the khibiny apatite-nepheline - deposits: Selective mining, processing and application for titanosilicate synthesis. *Minerals.* 2018. V. 8. N 10. P. 446. DOI: 10.3390/min8100446.
17. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.** Hydrothermal synthesis of framed titanosilicates of the ivanyukite mineral structure. *Dokl. Earth Sci.* 2019. V. 487. N 1. P. 831–834. DOI: 10.31857/S0869-56524873289-292.
18. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.** Preparation of Precursor for Hydrothermal Synthesis of Alkaline Titanosilicates. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 4. P. 675–680. DOI: 10.1134/S0040579520040077.
19. **Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С.** Сорбция радионуклидов цезия и стронция синтетическим иванюкитом из модельных и производственных растворов. *Хим. технология.* 2020. № 10. Т. 21. С. 466–471. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-10-466-473.
20. **Kolodyńska D., Gęca M., Skwarek E.** Titania-Coated Silica Alone and Modified by Sodium Alginate Sorbents for Heavy Metal Ions. *Nanoscale Res. Lett.* 2018. 13. 96. P. 1–12. DOI: 10.1186/s11671-018-2512-7.
21. **Javadian Hamedreza.** Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *J. Indust. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 6. P. 4233–4241. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.026.
22. **Renu M., Agarwal K.S.** Heavy metal removal from waste water using various adsorbents: a review. *J. Water Reuse Desalination.* 2017. V. 7. N 4. P. 387–419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.
23. **Kapnisti M., Noli F., Misaelides P.** Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 185–194. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.066.
24. **Douven S., Paez C.A., Gommès C.J.** The range of validity of sorption kinetic models. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 448. N 5. P. 437–450. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.053.
12. **Turta N., De Luca P., Bilba N., Nagy J., Nastro A.** Synthesis of titanosilicate ETS-10 in presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. V. 112. N 1-3. P. 425–431. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.019.
13. **Turta N.A., Veltri M., Vuono D., De Luca P., Bilba N., Nastro A.** Effect of crystallization temperature on the synthesis of ETS-4 and ETS-10 titanosilicates. *J. Porous Mater.* 2009. V. 16. N 5. P. 527–536. DOI: 10.1007/s10934-008-9229-4.
14. **Gerasimova L.G., Maslova M.V., Nikolaev A.I.** Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite. *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39. N 5. P. 602–608. DOI: 10.1134/S1087659613050076.
15. **Ivanovici S., Kickelbick G.** Synthesis of hybrid polysiloxane-MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Zr) nanoparticles through a sol–gel route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008. V. 46. N 3. P. 273–280. DOI: 10.1007/s10971-008-1684-5.
16. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y.** Titanite ores of the khibiny apatite-nepheline - deposits: Selective mining, processing and application for titanosilicate synthesis. *Minerals.* 2018. V. 8. N 10. P. 446. DOI: 10.3390/min8100446.
17. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.** Hydrothermal synthesis of framed titanosilicates of the ivanyukite mineral structure. *Dokl. Earth Sci.* 2019. V. 487. N 1. P. 831–834. DOI: 10.31857/S0869-56524873289-292.
18. **Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V.** Preparation of Precursor for Hydrothermal Synthesis of Alkaline Titanosilicates. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 4. P. 675–680. DOI: 10.1134/S0040579520040077.
19. **Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.** Sorption of cesium and strontium radionuclides by synthetic ivanyukite from model and industrial solutions. *Khim. Tekhnol.* 2020. № 10. V. 21. P. 466–471 (in Russian).
20. **Kolodyńska D., Gęca M., Skwarek E.** Titania-Coated Silica Alone and Modified by Sodium Alginate Sorbents for Heavy Metal Ions. *Nanoscale Res. Lett.* 2018. 13. 96. P. 1–12. DOI: 10.1186/s11671-018-2512-7.
21. **Javadian Hamedreza.** Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution. *J. Indust. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 6. P. 4233–4241. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.01.026.
22. **Renu M., Agarwal K.S.** Heavy metal removal from waste water using various adsorbents: a review. *J. Water Reuse Desalination.* 2017. V. 7. N 4. P. 387–419. DOI: 10.2166/wrd.2016.104.
23. **Kapnisti M., Noli F., Misaelides P.** Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 342. P. 185–194. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.066.
24. **Douven S., Paez C.A., Gommès C.J.** The range of validity of sorption kinetic models. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 448. N 5. P. 437–450. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.053.

Поступила в редакцию 29.03.2021

Принята к опубликованию 24.06.2021

Received 29.03.2021

Accepted 24.06.2021