

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПРИ СТАРЕНИИ ОСАДКОВ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Л. Г. Герасимова^{1,*}, Е. С. Щукина¹,
член-корреспондент РАН А. И. Николаев¹, С. В. Виноградова¹

Поступила 25.01.2024 г.
После доработки 01.04.2024 г.
Принято к публикации 21.05.2024 г.

При изучении фазообразования в условиях гидротермального синтеза щелочных титаносиликатных систем $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ установлено, что образующиеся титаносиликатные осадки отличаются как по составу, так и по структуре. Процесс их старения в условиях длительной выдержки без принудительного нагревания сопровождается в основном потерей свободной воды без заметных структурных и морфологических изменений. Под воздействием температуры процесс преобразования твердых фаз значительно ускоряется, при этом в частицах формируются поры. В результате получены образцы сорбентов, которые, по сравнению с исходным материалом, характеризуются повышением значений удельной поверхности и общего объема пор, а также более активным поглощением катионов Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} . Установлено, что при обработке сорбентов, полученных из свежих или состаренных титаносиликатных осадков раствором соляной кислоты, происходит упорядочивание первичных частиц с формированием хорошо ограненных кристаллов, структура которых соответствует минералам зориту и иванюкиту, что способствует повышению сорбционной емкости конечного продукта. Полученные результаты использованы для корректировки технологии получения титаносиликатного сорбента на пилотной установке.

Ключевые слова: титаносиликатный осадок, сорбент, старение, структурные изменения, сорбционная емкость, морфологические свойства, удельная поверхность

DOI: 10.31857/S2686953524030035 EDN: ZJDQRW

ВВЕДЕНИЕ

Старение материала – это изменение физических и химических свойств вещества после длительного хранения или использования. Исследований, связанных со старением, в частности неорганических материалов, достаточно много. В работах [1, 2] обсуждаются несколько механизмов старения: упорядочение структуры; укрупнение частиц; дегидратация, например, переход гидроксидов в оксиды; гидратация. Все эти механизмы старения необратимы, происходят самопроизвольно и протекают параллельно.

В работе [3] обращается внимание на то, что процесс старения в большинстве случаев недостаточно рассматривать как чисто физический процесс укрупнения частиц и кристаллизации. Это важно, когда наряду с первичным образова-

нием осадков протекают вторичные химические реакции, изменяющие состав и свойства вещества. По мнению авторов работы [4], старение целесообразно разделить на физическое старение, т.е. не затрагивающее изменение химического состава, и хемотрение, заключающееся в изменении химического состава материала. Структуру и свойства осадков при старении исследуют различными методами, например: ИК-спектроскопией, рентгенофазовым анализом (РФА), микроскопией. Микроскопический метод изучения является самым эффективным, поскольку дает возможность непосредственно наблюдать генезис образцов, определять размер, форму, характер агрегации частиц. Морфологическая структура осадков изменяется при выдержке образцов на воздухе, и наблюдения под микроскопом позволяют увидеть стадии процесса упорядочения структуры, начинающейся с агрегации отдельных частиц в неупорядоченные группы, которые являются основой для формирования кристаллической структуры. При исследовании образцов на этом этапе методом РФА на дифрактограммах отмечается повышение интенсивности пиков.

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение
Федерального исследовательского центра
“Кольский научный центр Российской академии наук”,
84209 Апатиты, Мурманская обл., Россия
*E-mail: l.gerasimova@ksc.ru

Существует множество материалов, требующих исследования влияния старения на их свойства при хранении и эксплуатации. Поэтому исследования в этом направлении химии и техники являются актуальными.

Необходимость проведения данных исследований обоснована тем, что при малотоннажном производстве, например, щелочных титаносиликатных сорбентов минералоподобного типа [5–7], существует необходимость накопления промежуточного продукта – влажного титаносиликатного осадка после гидротермального синтеза. Поэтому зачастую влажный осадок помещают в тару и выдерживают в негерметичных условиях на протяжении длительного времени [8].

В связи с этим цель настоящих исследований заключалась в изучении влияния длительной выдержки влажных титаносиликатных осадков и полученных из них сорбентов на их состав, структуру и технические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение и подготовка образцов. Объектами исследования служили титаносиликатные осадки, полученные на пилотной установке “Сорбент” по ранее описанным методикам [9–11]. Сущность метода заключается в следующем: в автоклаве смешиваются растворы сульфатных титановых солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) или $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ) и силиката натрия $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Титановые соли предварительно получены из сфенового концентрата по известной методике [12–14]. В смеси также добавляется натриевая щелочь до достижения значения pH 11.5–12. Мольное отношение компонентов в конечной смеси соответствует $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.5 : 5.5 : 150$. В процессе выдержки смесей в течение 1–1.5 ч образуются гелеобразные массы, которые перемешиваются со скоростью вращения мешалки 10–15 об. мин⁻¹ при 180°C в течение 48 ч. Затем полученные суспензии отфильтровываются. Кристаллические титаносиликатные осадки на фильтре промываются водой. Свежие осадки, полученные из СТА и СТМ, обозначены как СТА-0 и СТМ-0 соответственно. Одну часть свежих осадков просушивали при 70°C в течение 20 ч. В результате получены образцы сорбентов СТА-0-С и СТМ-0-С. Оставшиеся части осадков

хранили в негерметичной емкости примерно 3 месяца при комнатной температуре (20–22°C) (получены состаренные титаносиликатные осадки СТА-П и СТМ-П), а затем их также сушили при 70°C в течение 20 ч (получены образцы сорбентов СТА-П-С и СТМ-П-С). Образцы свежих осадков СТА-0 и СТМ-0 и полученных из них после сушки при 70°C конечных продуктов (образцы сорбентов СТА-0-С и СТМ-0-С) использовали в качестве образцов сравнения.

Обработка образцов раствором соляной кислоты. Навеску 30 г сорбента помещали в 0.1 N раствор соляной кислоты с массовым соотношением компонентов смеси Т : Ж = 1 : 3, 1 : 6 (Т – твердая фаза; Ж – раствор соляной кислоты, 40 мл). Полученную суспензию перемешивали, отфильтровывали осадок, промывали его водой и сушили при температуре 70°C. Условия обработки титаносиликатных осадков: время перемешивания суспензии 3 ч; сушка в течение 5 ч. Обработанные кислотой образцы осадков обозначены СТА-П-1, СТА-П-2, СТМ-П-1 и СТМ-П-2. Условия обработки сорбента: время перемешивания суспензии 24 ч; сушка в течение 1 ч. Обработанные кислотой образцы сорбентов обозначены как СТА-П-С-1, СТА-П-С-2, СТМ-П-С-1 и СТМ-П-С-2.

Методы анализа образцов

ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT-803 (НПФ “Симекс”, Россия).

Сушку навесок анализируемого образца проводили при 105°C до постоянного веса. Точность взвешивания на весах AccuLAB Atilon (США) ± 0.0001 г. Потерю веса (мас. %) определяли по разности массы образцов до и после сушки.

Фазовый состав исходных и конечных продуктов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001 (Япония). Источник излучения CuK_α .

Морфологические характеристики образцов изучали при помощи анализатора поверхности TriStar II 3020 V. 1.03 (США). Удельную площадь поверхность рассчитывали по методу БЕТ по адсорбции–десорбции N_2 ; общий объем пор определяли по данным зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (*t*-plot метод).

Сорбционную емкость исследуемых образцов определяли в статических условиях при массовом отношении твердой и жидкой фаз 1 : 200.

В качестве жидкой фазы использовали водные растворы следующих солей: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CsCl , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией (г л^{-1}): Sr, 1.25; Cs, 1.96; Co, 1.0 соответственно. Навеску образца массой 0.2 г (твердая фаза) заливали 40 мл раствора соли сорбируемого элемента (Sr, Cs, Co). Смесь перемешивали при температуре 20–21°C в течение 24 ч. Затем сорбент отфильтровывали. Статическую сорбционную емкость сорбента $E_{\text{ст}}$ (ммоль г^{-1}) рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{ст}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V / (M \cdot m),$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг мл^{-1} ; V — объем раствора, мл; M — молекулярная масса металла; m — навеска сорбента, г. Концентрацию катионов в растворах до и после сорбции определяли с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC (США). Ошибка определения $\pm 0.3\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования были приготовлены образцы свежего и состаренного осадков, а также сорбентов на их основе.

При сушке свежих осадков **СТА-0** и **СТМ-0** при 70°C потери массы составили 62.1 и 63.0 мас. % соответственно. Высушиванию подвергались и состаренные образцы осадков **СТА-П** и **СТМ-П**; потери массы — 45.9 и 44.5% соответственно.

Определены морфологические характеристики сорбентов, от которых зависит их способность к поглощению катионов из растворов (табл. 1).

Установлено, что присутствие свободной воды в свежих осадках уменьшает величину $S_{\text{уд}}$ по сравнению с состаренными образцами (табл. 1), в которых содержание свободной воды примерно на 20% ниже. На размер пор и их об-

щий объем данный фактор не оказывает значительного влияния.

Щелочность и кислотность материала целесообразно изменять с целью расширения интервала рабочей среды при сохранении высоких показателей сорбционной емкости [15]. Обработка влажных осадков и сорбентов раствором соляной кислоты проводилась с целью снижения показателя pH их водной вытяжки и для частичного замещения катиона Na на ион водорода, оказывающих влияние на механизм сорбции. Так, при повышенном значении pH (более 8) в процессе сорбции, помимо ионного обмена, протекает щелочной гидролиз двухзарядных катионов, и их извлечение из очищаемого раствора повышается по сравнению с процессом протекающим с более низким pH [16].

В изучаемом нами случае объектом исследования был осадок титаносиликата и, соответственно, получаемый из него сорбент с активным катионом Na^+ , способный к ионному обмену. Повышенная щелочность (pH 10–11) этого продукта вызывает образование гидроксидов двухзарядных катионов (Sr^{2+} и Co^{2+}), которые, осаждаясь на поверхности частиц, препятствуют проникновению катионов вглубь сорбента, ухудшая кинетику процесса и тем самым снижая их степень поглощения. Кислотная обработка сорбентов позволяет снизить отрицательное влияние этого фактора. Более концентрированная кислота для проведения обработки не используется из-за возможности разрушения обрабатываемого материала.

Результаты исследований морфологии частиц сорбента, полученного из состаренных осадков после их обработки 0.1 N раствором HCl с различным расходом приведены в табл. 2.

Исследованы сорбционные характеристики образцов сорбентов, приготовленных из свежих

Таблица 1. Морфологические свойства сорбентов, полученных из свежего и состаренного осадков

Образец	$S_{\text{уд}}^a$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{общ}}^b$, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$ (адс./дес.)	$D_{\text{пор}}^c$, нм (адс./дес.)
СТА-0-С	72.65	0.323/0.315	16.263/15.310
СТМ-0-С	69.00	0.411/0.389	12.876/12.561
СТА-П-С	81.28	0.320/0.322	15.237/14.558
СТМ-П-С	94.52	0.405/0.4088	11.854/10.910

^a $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности; ^b $V_{\text{общ}}$ — общий объем пор; ^c $D_{\text{пор}}$ — средний диаметр пор.

Таблица 2. Морфологические свойства сорбентов, полученных из состаренного осадка после его дополнительной обработки соляной кислотой

Образец	Обработка 0.1 N раствором HCl, Т : Ж	$S_{уд}, м^2 г^{-1}$	$V_{пор}, см^3 г^{-1}$ (адс./дес.)	$D_{пор}, нм$ (адс./дес.)
СТА-П-С-1	1 : 3	106.39	0.417/0.419	16.00/15.310
СТА-П-С-2	1 : 6	121.51	0.458/0.460	16.09/15.345
СТМ-П-С-1	1 : 3	184.20	0.656/0.660	13.03/12.171
СТМ-П-С-2	1 : 6	219.63	0.673/0.678	12.27/11.500

и состаренных осадков, в том числе и тех, которые были дополнительно обработаны раствором соляной кислоты. Данные по очистке модельных растворов, содержащих катионы Sr^{2+} , Cs^{+} , Co^{2+} приведены в табл. 3.

Анализ расположения основных (наиболее интенсивных) полос поглощения на ИК-спектрах титаносиликатных сорбентов позволяет сделать следующие выводы. Полосы в диапазоне $3196–3430\text{ см}^{-1}$, которые характерны для всех исследуемых образцов, относятся к растягивающим и изгибающим колебаниям О–Н-связи свободной воды, а колебания при $1640–1650\text{ см}^{-1}$ – к кристаллизационной воде. Полосы поглощения в диапазоне $1450–1460\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах сорбентов, полученных из состаренных осадков, обработанных раствором соляной кислоты, обусловлены колебаниями связей Si–ОН (рис. 3). Поглощение в области $860–900\text{ см}^{-1}$, характерное для растягивающих колебаний Ti–O–Si, наблюдается на ИК-спектрах всех исследуемых образцов, что подтверждает наличие в образцах данной химической связи (рис. 1–3). Полосы поглощения в диапазоне $560–770\text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричным и изгибным колебаниям силоксановой связи Si–O–Si и растягивающим колебаниям

Ti–O–Ti, что указывает на существование индивидуальных фаз в виде SiO_2 и TiO_2 во всех образцах. Эти полосы поглощения характерны для всех образцов и отличаются небольшими отклонениями по интенсивности и значению волнового числа.

Отмечено, что на ИК-спектре образцов, полученных из свежих осадков (СТА-0-С и СТМ-0-С), присутствуют не идентифицированные полосы при 2359 и 2389 см^{-1} соответственно (рис. 1).

ИК-спектр сорбента СТМ-П-С, полученного также из состаренного осадка, аналогичен спектру, представленному на рис. 2.

ИК-спектр образца сорбента СТМ-П-С-2 аналогичен ИК-спектру, представленному на рис. 3.

Методом РФА был определен фазовый состав исследуемых образцов. В табл. 4 приведены формулы твердых фаз, входящие в состав исследованных образцов. Повышение расхода соляной кислоты при обработке сорбентов, полученных как при использовании СТА, так и СТМ, сопровождается внедрением H^{+} в структуру титаносиликатных фаз, увеличивая значения их рН.

Таблица 3. Статическая сорбционная емкость исследованных образцов, полученных из свежих и состаренных осадков

Образец	Сорбционная емкость $E_{ст}, ммоль г^{-1}$		
	Sr^{2+}	Cs^{+}	Co^{2+}
СТА-0-С	1.73	1.89	—
СТА-П-С	1.98	1.53	1.83
СТА-П-С-1	0.95	1.97	1.35
СТА-П-С-2	0.56	1.89	0.58
СТМ-0-С	2.22	1.85	—
СТМ-П-С	2.08	1.50	2.44
СТМ-П-С-1	1.58	1.91	1.73
СТМ-П-С-2	0.98	2.03	1.05

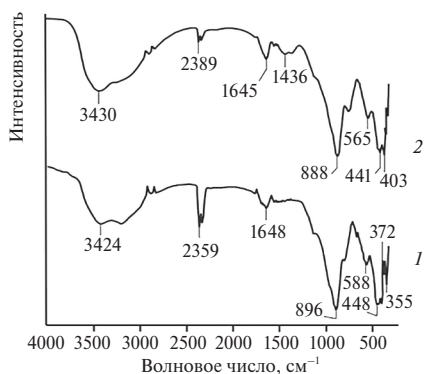


Рис. 1. ИК-спектры образцов сорбента, полученных из свежих осадков: СТА-0-С (1), СТМ-0-С (2).

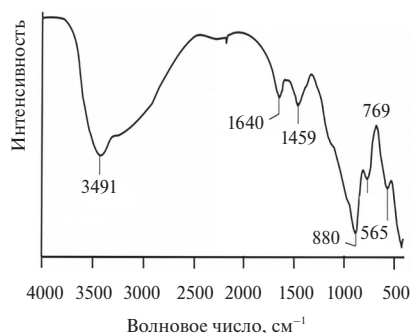


Рис. 2. ИК-спектр образца сорбента из состаренного осадка СТА-П-С.

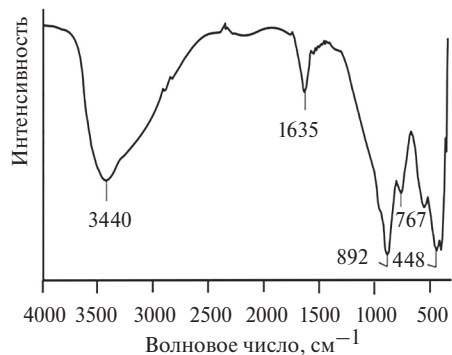


Рис. 3. ИК-спектр образца сорбента из состаренного осадка, обработанного HCl при Т : Ж = 1 : 6, СТА-П-С-2.

Следует отметить, что при использовании СТА образуется монофазный осадок, а СТМ — двухфазный.

На рис. 4 и 5 приведены дифрактограммы образцов сорбентов, полученных из свежих и состаренных осадков.

Интенсивность основных пиков на дифрактограммах, характеризующих степень раскристаллизации образцов, выше у сорбентов, полученных из состаренных осадков. Анализ дифрактограмм показал, что обработка осадков

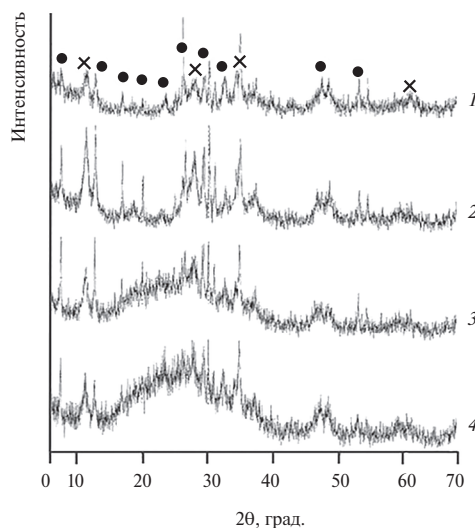


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сорбентов: СТА-0-С (1), СТА-П-С (2), СТА-П-С-1 (после обработки сорбента раствором HCl, Т : Ж = 1 : 3) (3), СТА-П-С-2 (после обработки сорбента раствором HCl, Т : Ж = 1 : 6) (4). Обозначения: • — зорит, × — иванюкит.

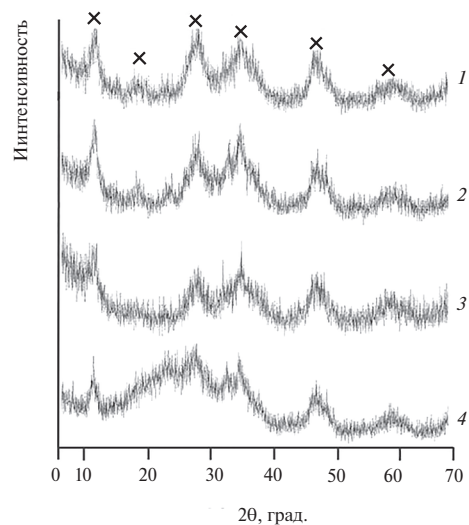


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сорбента с использованием СТМ: СТМ-0-С (1), СТМ-П-С (2), СТМ-П-С-1 (после обработки сорбента раствором HCl, Т : Ж = 1 : 3) (3), СТМ-П-С-2 (после обработки сорбента раствором HCl, Т : Ж = 1 : 6) (4). Обозначения: × — иванюкит.

раствором соляной кислоты до сушки сопровождается разрушением (перестройкой) кристаллической структуры. Причем, чем выше соотношение Т : Ж, тем выше степень структурной перестройки кристаллов.

Следует отметить, что в продуктах на основе СТА в процессе гидротермального синтеза формируется кристаллический осадок, содержащий две фазы. Одна — со структурой иванюки-

Таблица 4. Фазовый состав образцов сорбентов, полученных из состаренных осадков, после обработки их раствором HCl (по данным РФА)

Образец	T : Ж	Состав
СТА-П-1С	1 : 3	$\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{Ti}_{2,5}[\text{Si}_6\text{O}_{17,7}(\text{OH})_{1,8}] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$
СТА-П-2С	1 : 6	$\text{HNa}_3[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{Ti}_2[\text{Si}_2(\text{OON})_7] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
СТМ-П-1С	1 : 3	$\text{Na}_3\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
СТМ-П-2С	1 : 6	$\text{HNa}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

та, вторая – титаносиликатная фаза – отвечает брутто-формуле, близкой к зориту. В продуктах на основе СТМ – кристаллический осадок со структурой иванюкита (табл. 4). Способ обработки исследуемых образцов осадков (свежий или состаренный) не оказывает влияния на количество кристаллических фаз, обнаруженных в продуктах.

Образцы сорбентов из состаренных осадков титаносиликатов, полученных из СТА и СТМ и обработанных разным количеством раствора соляной кислоты (Т : Ж = 1 : 3, 1 : 6), исследовали с помощью РФА. Их фазовый состав приведен в табл. 4, рентгенограммы – на рис. 6, а сорбционная емкость полученных продуктов приведена в табл. 5.

При сравнительном анализе дифрактограмм образцов сорбентов, обработанных раствором соляной кислоты, и сорбентов, полученных из предварительно обработанных титаносиликатных осадков с аналогичными расходными параметрами, значительных изменений в их фазовом составе не выявлено (табл. 6).

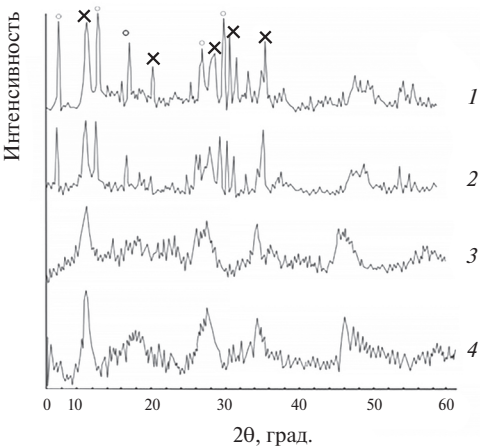


Рис. 6. Дифрактограммы сорбентов, полученных из состаренных титаносиликатных осадков, после обработки их раствором HCl: СТА-П-1С (1), СТА-П-2С (2), СТМ-П-1С (3), СТМ-П-2С (4). Обозначения: x – иванюкит, o – зорит.

Повышение расхода соляной кислоты до Т : Ж = 1 : 6 при обработке сорбентов с использованием как СТА, так и СТМ сопровождается внедрением H⁺ во внекаркасное пространство титаносиликата и практически не изменяет его структуру, по сравнению с обработанным сорбентом.

Следует отметить, что образцы сорбентов, полученные из титаносиликатных осадков и затем обработанных соляной кислотой, имеют более высокий показатель pH водной вытяжки, по сравнению с образцами сравнения. По-видимому, титаносиликатный осадок, обладая более развитой поверхностью, удерживает больше кислого реагента, тем самым pH сорбента снижается по мере увеличения расхода кислоты при обработке. Относительно влияния этого фактора на сорбционную емкость можно сказать следующее. При снижении величины pH степень поглощения двухвалентных катионов (Sr²⁺, Co²⁺) снижается, а одновалентного Cs⁺ повышается. Данная закономерность характерна для сорбентов, обработанных обоими способами.

С технологической точки зрения целесообразнее проводить обработку соляной кислотой не сорбента, а титаносиликатного осадка, поскольку уменьшается количество операций и исключается двойная сушка продуктов.

Структуру образцов изучали методом ПЭМ. На рис. 7 приведены ПЭМ-изображения образцов сорбентов.

Затемненные участки на изображениях можно отнести к наслоению частиц в исследуемом образце. Кристаллы не пластинчатые, а наслоение объясняется образованием агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при длительном хранении титаносиликатных осадков, выделенных в гидротермальных услови-

Таблица 5. Сравнительная характеристика сорбционной емкости образцов сорбентов, полученных посл обработки раствором соляной кислоты, и образцов сорбентов из титаносиликатных осадков, предварительно обработанных соляной кислотой

Обрабатывались сорбенты (из табл. 4)					Обрабатывались титаносиликатные осадки				
Образец	Сорбционная емкость, ммоль г ⁻¹			рН ^а	Образец	Сорбционная емкость, ммоль г ⁻¹			рН ^а
	Sr ²⁺	Cs ⁺	Co ²⁺			Sr ²⁺	Cs ⁺	Co ²⁺	
СТА-П-С-1	0.95	1.97	1.35	9.5	СТА-П-1С	1.16	2.15	1.29	11.1
СТА-П- С-2	0.56	1.89	0.58	7.8	СТА-П-2С	1.18	1.98	1.25	8.8
СТМ-П- С-1	1.58	1.91	1.73	10.1	СТМ-П-1С	1.39	2.25	1.66	10.9
СТМ-П- С-2	0.98	2.03	1.05	8.2	СТМ-П-2С	1.08	2.03	1.08	9.0

^а рН водной вытяжки твердых образцов.

Таблица 6. Фазовый состав образцов сорбентов, полученных из свежих и состаренных осадков (по данным РФА)

Образец	Фазовый состав	рН ^а
СТА-0-С	Na ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O; Na ₃ Ti ₂ [Si ₂ (OOH) ₇] ₂ ·3H ₂ O	10.7
СТА-П-С	Na _{8.72} Ti ₅ Si ₁₂ O ₃₈ ·15H ₂ O	11.1
СТА-П-С-1	Na ₄ (TiO) ₄ (SiO ₄) ₃ ·6H ₂ O; Na ₃ Ti _{2.5} [Si ₆ O _{17.7} (OH) ₁₈]·5.5H ₂ O	10.1
СТА-П-С-2	Na ₃ Ti ₂ [Si ₂ (OOH) ₇] ₂ ·3H ₂ O; HNa ₃ [Ti ₄ O ₄ (SiO ₄)]·4H ₂ O	8.8
СТМ-0-С	Na ₃ (TiO) ₄ (SiO ₄) ₃ ·6H ₂ O	10.65
СТМ-П-С	Na ₄ (TiO) ₄ (SiO ₄) ₃ ·6H ₂ O	11.15
СТМ-П-С-1	Na ₄ (TiO) ₄ (SiO ₄) ₃ ·6H ₂ O	10.0
СТМ-П-С-2	HNa ₃ (Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O	9.0

^а рН водной вытяжки твердых образцов.

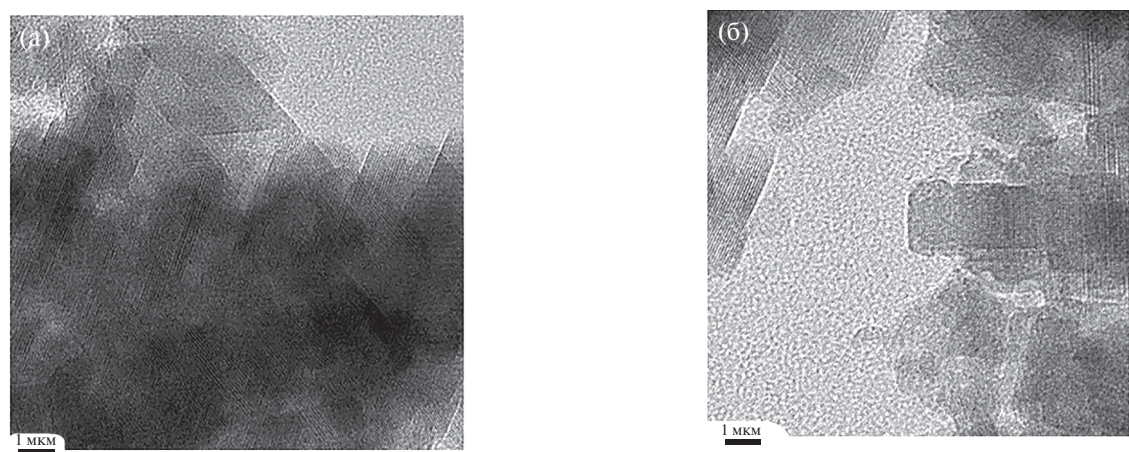


Рис. 7. ПЭМ-изображение сорбентов: СТА-О-С (а), СТМ-О-С (б).

ях в щелочных титаносиликатных системах (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O или TiOSO₄·H₂O-Na₂SiO₃-NaOH-H₂O, процесс старения основан на их дегидратации с удалением свободной воды. В результате термообработки морфологиче-

ские свойства образцов заметно изменяются: при прогреве происходит формирование поровой системы и, как следствие, увеличивается удельная площадь поверхности. Установлено, что образцы сорбентов, полученные с исполь-

зованием СТМ, кристаллизуются с формированием одной фазы со структурой иванюкита. Образцы, полученные на основе СТА, содержат две кристаллические фазы — зорит и иванюкит. Отмечается, что сорбционная активность термообработанных осадков (сорбентов) по отношению к одно- и двухзарядным катионам (по величине сорбционной емкости) выше у монофазных сорбентов.

Показано, что после обработки как титаносиликатных осадков, так и сорбентов на их основе, соляной кислотой щелочность образцов снижается и повышается сорбционная емкость конечного продукта. При этом чем выше соотношение Т : Ж, особенно при обработке титаносиликатных осадков, тем степень разупорядочения в структуре кристаллов выше. При снижении величины рН за счет обработки как титаносиликатного осадка, так и сорбента, степень поглощения двухвалентных катионов (Sr^{2+} , Co^{2+}) снижается, а одновалентного Cs^+ — повышается. Данная закономерность характерна для продуктов, обработанных как тем, так и другим способами. С технологической точки зрения целесообразнее проводить обработку соляной кислотой не сорбента, а титаносиликатного осадка, поскольку уменьшается количество операций и исключается двойная сушка продуктов.

Полученные результаты будут использованы при оптимизации технологии производства титаносиликатного сорбента, которая в настоящее время осуществляется на пилотной установке.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме № 122022400094-1 (регистрационная тема FMEZ-2022-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Z., Chen C., Xie J., Wang Z. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 118. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.006>
2. Venkataraman K., Thomas G.S. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 6. P. 5393–5400. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06630>
3. Чемерис О.Н. Физико-химическое исследование гидроксидов европия, гадолиния, тербия и систем на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01: Краснодар, 2003. 125 с.
4. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 153 с.
5. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Giester G., Pekov I.V., Turchkova A.G., Chukanov N.V., Tillmanns E. // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. № 3. P. 367–373. <https://doi.org/10.1134/1.1927591>
6. Du H., Zhou F., Pang W., Yue Y. // Microporous Mater. 1996. V. 7. № 2–3. P. 73–80. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(96\)00014-4](https://doi.org/10.1016/0927-6513(96)00014-4)
7. Lin Z., Ferdov S. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 335. 111835. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111835>
8. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Artemenkov A.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Kiselev Yu.G. // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 5. P. 1066–1072. <https://doi.org/10.1134/S0040579523050093>
9. Samburov G.O., Kalashnikova G.O., Panikorovskii T.L., Bocharov V.N., Kasikov A.G., Selivanova E.A., Bazai A.V., Bernadskaya D., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V. // Crystals. 2022. V. 12. № 3. 311. <https://doi.org/10.3390/cryst12030311>
10. Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Yanicheva N.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. // Mineral. Mag. 2021. V. 85. № 4. P. 607–619. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.51>
11. Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В., Николаев А.И. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 513. С. 86–92. <https://doi.org/10.31857/S2686953523700255>
12. Щукина Е.С., Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф. // Хим. технол. 2012. Т. 13. № 5. С. 263–267.
13. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 4. P. 464–467. <https://doi.org/10.1134/S0040579509040186>
14. Thomas M., Bąk J., Królikowska J. // Desalination and Water Treatment. 2020. V. 208. P. 261–272. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26689>
15. Гумаева М.В., Валинурова Э.Р., Игдавлетов Д.К., Петрова О.П., Кудашева Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 267–273.
16. Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Маслова М.В., Семущин В.В. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технол. 2021. Т. 64. № 8. С. 115–122. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6411>

THE CHANGE OF PHASE COMPOSITION AND THE MORPHOLOGY OF PARTICLES OF HYDROTHERMAL TITANOSILICATE PRECIPITATES DURING THEIR AGING

**L. G. Gerasimova^{a, #}, E. S. Shchukina^a, Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev^a,
S. V. Vinogradova^a**

*^aTananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”,
184209 Apatity, Murmansk region, Russian Federation*

[#]E-mail: l.gerasimova@ksc.ru

During the study of phase formation under conditions of hydrothermal synthesis of alkaline titanasilicate systems $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ it was found that the formed titanasilicate solid phases differ both in composition and structure. The process of their aging under conditions of long-term exposure without forced heating is accompanied mainly by the loss of free water without noticeable structural and morphological changes. The exposure to the temperature of 70–100°C significantly accelerates the process of solid phase transformation. In these conditions, a porous system of particles is formed, which is confirmed by an increase in their specific surface area and total pore volume, as well as by an increase in the activity of the powders to absorb single- and double-charged cations. The effectiveness of hydrochloric acid treatment of fresh and especially aged precipitates on the ordering of the structure with the formation of crystals of a clear frame shape, inherent in the minerals zorite and ivanyukite, which contributes to increasing the sorption capacity of the final product is shown. The obtained results are used to adjust the technological regulations, which are used to test the technology of titanasilicate sorbent on the pilot plant.

Keywords: titanasilicate precipitate, sorbent, aging, structural changes, sorption capacity, morphological properties, specific surface area