

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+544.723

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ Na-ФОРМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. П. С. Гордиенко^a, С. Б. Ярусова^{a, b, *}, И. А. Шабалин^a, А. Б. Слободюк^a,
Е. А. Нехлюдова^{a, b}, О. О. Шичалин^c, Е. К. Папынов^c, В. Г. Куравый^a,
Н. В. Полякова^a, Ю. А. Паротькина^a

^aИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^bВладивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

^cДальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы алюмосиликаты кальция, полученные путем химического модифицирования из синтетических наноструктурированных цеолитов Na-форм. Приведены данные по сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1$ и $10 : 1$. Показано, что максимальная сорбционная емкость данных соединений в статических условиях из растворов без солевого фона по отношению к ионам Cs^+ достигает 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г). Результаты, полученные в работе, позволяют рассматривать данные соединения как материалы, перспективные для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов.

Ключевые слова: алюмосиликаты кальция, химическое модифицирование, сорбция, цезий, максимальная сорбционная емкость

DOI: 10.31857/S0044457X22090045

ВВЕДЕНИЕ

Долгоживущие радионуклиды представляют опасность для живых организмов при аккумуляции выше допустимых норм, и по многим элементам накоплено достаточно данных, доказывающих их негативное влияние на биологические объекты [1, 2]. Для устранения негативного воздействия на биосферные биологические объекты используются различные методы и материалы, позволяющие их концентрировать в форме высокостабильных соединений с последующей переработкой и захоронением. В связи с этим представляет интерес получение эффективных материалов для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов, в частности ^{137}Cs .

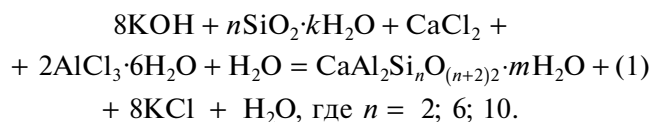
Широкое применение в качестве таких материалов нашли различные природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты) [3–10].

В работах [11–13] представлены данные по сорбции ионов Cs^+ рентгеноаморфными наноструктурированными алюмосиликатами калия ($\text{KAlSi}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 1–5$, $y = 2(x + 1)$) в статических условиях, в том числе из растворов с различным солевым фоном. Изучены кинетические

параметры сорбции и определена энергия активации процесса сорбции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Cs^+ в статических условиях при сорбции из растворов без солевого фона для $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ достигает 3.7 ммоль/г, а коэффициент межфазного распределения (K_d) ионов при соотношении $t : ж = 1 : 4000$ достигает значения 1×10^5 мл/г. При этом алюмосиликаты аналогичного состава могут быть получены из различных кремнийсодержащих отходов, например, из отходов растительного производства [14].

В [15, 16] представлены результаты исследования сорбционных свойств синтетических алюмосиликатов кальция (АСК) по отношению к ионам Sr^{2+} и Cs^+ из различных по ионному составу водных растворов в статических условиях. Для получения АСК с соотношениями $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 2; 2 : 6; 2 : 10$ первоначально синтезировали соли поликремниевой кислоты с заданным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ (М – щелочной металл калий). Полученный раствор жидкого калиевого стекла смешивали с приготовленным раствором хлоридов кальция и алюминия в соотношении со стехио-

метрическими коэффициентами согласно уравнению (1):



Авторами работы было замечено, что при описанном методе получения алюмосиликатов соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ выполняется в пределах ошибки измерений заданных мольных отношений по оксидам кремния и алюминия, но если суммарный заряд катионов превышает содержание алюминия в синтезируемом алюмосиликате, то из этого следует, что в составе получаемого вещества могут присутствовать другие фазы — гидроксиды или карбонаты. Если алюминий при замещении кремния находится в тетраэдрическом окружении кислорода в виде анионного комплекса, то в спектрах, по данным ЯМР, присутствуют пики, относящиеся к алюминию в октаэдрическом окружении кислорода, это является подтверждением наличия в исследуемом составе гидроксида алюминия. Полученные таким методом алюмосиликаты не являются однофазными, в составе конечных продуктов присутствуют и нерастворимые карбонаты кальция, которые взаимодействуют с сорбатом.

Данные соединения, получаемые из водных растворов низкотемпературным и быстрым способом, представляют перспективу в качестве сорбционного материала для извлечения ^{137}Cs из различных водных сред, а также могут использоваться в качестве неорганической основы для получения твердотельных матриц с целью надежной иммобилизации данного радионуклида, например, при кондиционировании отработанной формы сорбента [17–20]. Силикаты как сырье для таких матриц удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям (высокая химическая и радиационная устойчивость и механическая прочность) [21].

Известно, что соли поликремниевых (алюмокремниевых) кислот, к которым относятся алюмосиликаты, легко подвергаются химическому модифицированию, связанному с замещением катионов, компенсирующих избыточный заряд алюмокислородного тетраэдра, катионами солей более сильных кислот.

Авторами настоящей работы синтезированы алюмосиликаты Na-формы с заданным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равным 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1 с последующим их химическим модифицированием ионами кальция. Химическое модифицирование алюмосиликатов Na-формы осуществляли путем обработки в растворе соли кальция при температуре не более 100°C. После модифицирования было проведено сравнение степени заме-

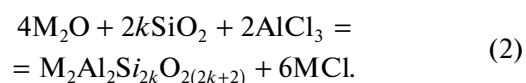
щения ионов Na^+ кальцием, при одинаковых условиях обработки были получены данные по составу, морфологии, сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с различным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ по отношению к ионам Cs^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и химическое модифицирование образцов. В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1$ использовали следующие реагенты: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ГОСТ 2463-80), кислоту кремниевую водную $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4214-78), NaOH (ч. д. а.), CaCl_2 (ч.).

Образцы алюмосиликатного состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2k}\text{O}_{2(2k+2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$; $k = 1, 2, 3, 4, 5$) с изменяющимся соотношением компонентов $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1) были синтезированы путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем $M_{\text{ж}} = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$) и последующим смешением полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением $k = \text{Si}/\text{Al}$ и конечным значением pH раствора, равным 7. На рис. 1 приведена зависимость состава алюмосиликата (точки пересечения с осью абсцисс) от модуля жидкого стекла при получении из растворов с конечным значением pH раствора, равным 7.

Выбранные условия выполняются, если приготовленный раствор жидкого стекла имеет модуль $M_{\text{ж}} = 1/2k$, а компоненты взяты согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения (2):



Образовавшийся осадок отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”; при промывке в фильтрате проводили контроль на наличие ионов хлора. Осадки высушивали до постоянного веса при температуре 100–105°C.

Для получения цеолитов Ca-формы исходные алюмосиликаты Na-формы выдерживали в насыщенном растворе хлорида кальция в течение 2 ч при слабом кипении. Затем осадок отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили при температуре 105°C.

Опыты по сорбции. Опыты по сорбции ионов Cs^+ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 100, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальны-

ми концентрациями ионов Cs^+ до 75 ммоль/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (Ika Werke, Германия) в течение 3 ч.

Методы анализа. Количество кристаллизационной воды в полученных цеолитах (табл. 1) определяли по разнице веса образца, высушенного при температуре 100–105°C, и образца, отожженного при 800°C. Расчет кристаллизационной воды проводили и по термограммам, полученным с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдей фирмы MOM (Венгрия) (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$) при отжиге образцов до 800°C при скорости 5 град./мин в открытом платиновом тигле на воздухе.

Для количественного определения элементного состава синтезированных алюмосиликатов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску образца растирали в агатовой ступке с борной кислотой (2 : 1 по весу) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку-излучатель прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг, после чего помещали в спектрометр и проводили измерения. Время экспозиции 100 с в каждом энергетическом канале, источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, расчет концентрации элементов производили по методу фундаментальных параметров с помощью программного комплекса спектрометра без учета легких элементов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала $\pm 10\%$.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Сорбтометр-М (Россия).

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

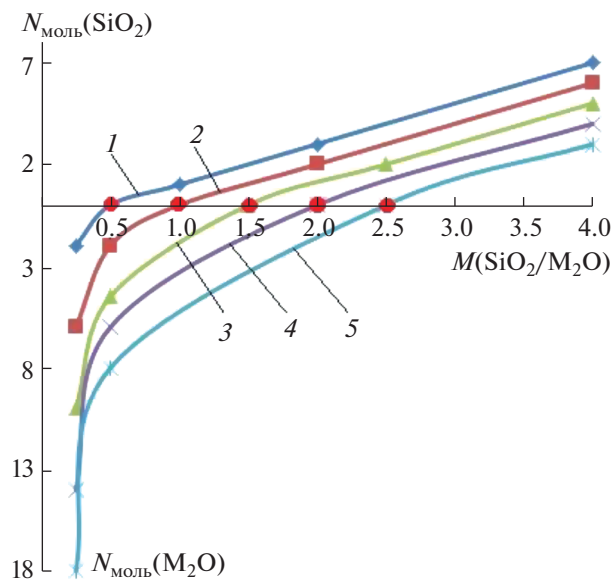


Рис. 1. Зависимость состава алюмосиликатов с заданным k от $M_{\text{ж}}$ жидкого стекла для системы $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$: 1 — MAISiO_4 ; 2 — MAISi_2O_6 ; 3 — MAISi_3O_8 ; 4 — $\text{MAISi}_4\text{O}_{10}$; 5 — $\text{MAISi}_5\text{O}_{12}$.

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнены на электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Спектры ЯМР ^{27}Al , ^{29}Si , ^1H записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 ($B_0 = 7$ Тл) (Германия) с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) со скоростью 12 кГц. Регистрацию спектров ЯМР ^{27}Al проводили методом эха Хана, в качестве внешнего эталона использовали разбавленные водные растворы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) и NaCl . Для регистрации спектров ^{29}Si применяли метод кросс-поляризации $^{29}\text{Si}-\{^1\text{H}\}$ с подавлением взаимодействий $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$, а химические сдвиги ^{29}Si и ^1H отсчитывали от сигнала тетраметилсилана. Точность определения химических сдвигов со-

Таблица 1. Элементный состав, содержание кристаллизационной воды и удельная поверхность алюмосиликатов Na-формы

Формула	$\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}$, моль	Элементный состав, мас. %			Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
		Na	Si	Al	
$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3.0	18.7	42.1	39.0	254.5
$\text{NaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	3.4	13.3	56.8	29.8	143.9
$\text{NaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	4.5	13.7	63.5	22.6	225.6
$\text{NaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	5.5	9.5	70.9	19.5	154.0
$\text{NaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	6.0	6.9	77.0	16.1	304.9

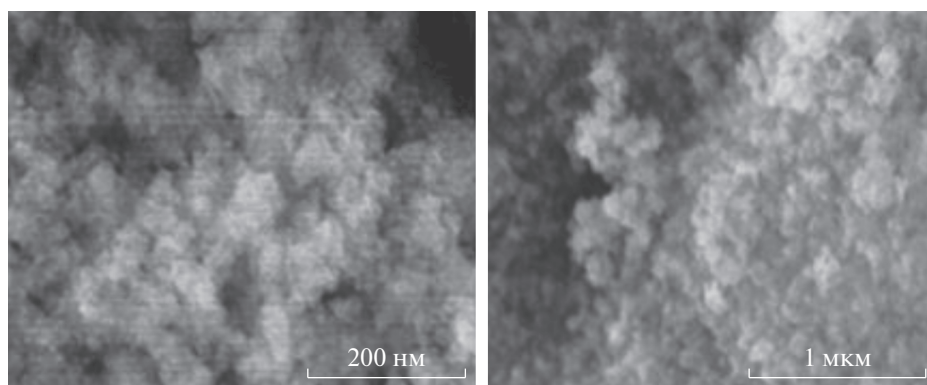


Рис. 2. СЭМ-изображения алюмосиликата натрия.

ставляла 1 м.д., определения интегральных интенсивностей сигналов — 10%.

Содержание ионов Cs^+ в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0.01 мкг/мл.

Сорбционную емкость (A_c , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} V, \quad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль/л; C_p — равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исходных и модифицированных алюмосиликатов

На всех рентгенограммах образцов алюмосиликатов Na-формы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 10 наблюдаются широкие максимумы в

диапазоне малых углов 2θ . Отсутствие четких брэгговских пиков подтверждает рентгеноаморфность образцов, что определяется их низкой степенью кристаллизации и наноразмерностью кристаллитов. Установлено, что с увеличением соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в ряду отношений 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 последовательно увеличиваются межплоскостные расстояния от 3.359 до 3.711 Å.

Данные по составу, удельной поверхности и содержанию кристаллизационной воды в полученных образцах приведены в табл. 1.

Полученные образцы состава $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_x\text{O}_{2(x+4)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$) представляют собой нанодисперсные порошки с развитой поверхностью, состоящие из частиц размером 10–20 нм, сросшихся в агломераты. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения образца наноструктурированного алюмосиликата натрия с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$. Принципиальных различий в морфологии образцов с различным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ не обнаружено.

Для исследуемых алюмосиликатов натрия установлено увеличение удельной поверхности с ростом отношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, которое достигает более 300 м²/г (табл. 1).

Таблица 2. Элементный состав цеолитов Ca-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы

Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в исходном алюмосиликате Na-формы	Предполагаемая формула	Элементный состав, мас. % (моль)			
		Na	Ca	Si	Al
2 : 1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	—	27.0 (0.67)	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)
4 : 1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	—	24.4 (0.61)	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)
6 : 1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	—	22.0 (0.55)	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)
8 : 1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	—	19.6 (0.49)	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)
10 : 1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	—	14.4 (0.36)	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)

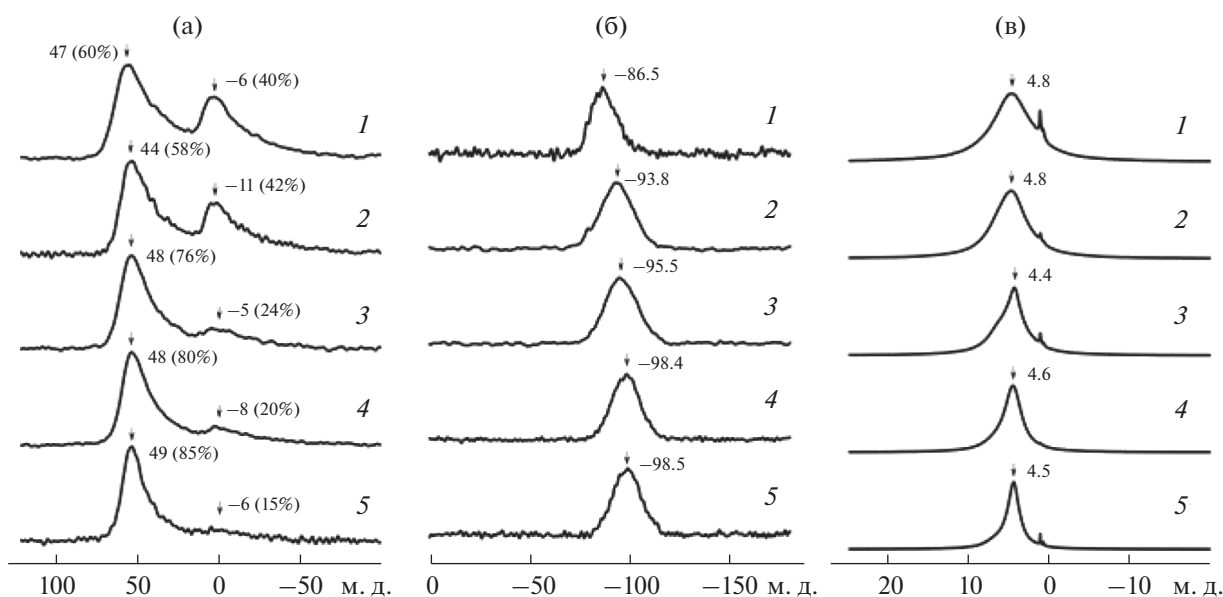


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ исследованных алюмосиликатов кальция: а – ^{27}Al , б – ^{29}Si , в – ^1H ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5)).

Элементный состав цеолитов Са-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы, с соответствующим соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ приведен в табл. 2.

При таком методе химического модифицирования исходного алюмосиликата натрия в полученных образцах алюмосиликатов кальция натрия не обнаружено, удельная поверхность образцов уменьшается в 2–2.5 раза. Полное замещение катионов натрия кальцием в алюмосиликатах Na-формы следует объяснить близостью ионных радиусов ($\text{Ca} - 0.104 \text{ нм}$, $\text{Na} - 0.116 \text{ нм}$). Морфология алюмосиликатов кальция после модифицирования от исходных алюмосиликатов Na-формы не отличается.

ЯМР-исследование алюмосиликатов

Спектры ЯМР ^{27}Al (рис. 3а, табл. 3) содержат сигналы вблизи ~ 0 и ~ 50 м.д., которые могут быть

отнесены к окта- и тетракоординированным атомам алюминия соответственно [22, 23]. Сигналы тетракоординированных атомов имеют большую интенсивность и более заметны вследствие их меньшей ширины. Интенсивность этих сигналов увеличивается с ростом содержания кремния в образце, и для состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ определить наличие сигнала вблизи 0 м.д. становится затруднительным.

Спектры ЯМР ВМУ ^{29}Si исследованных соединений (рис. 3б) содержат по одному широкому сигналу, положение которого систематически зависит от состава образца и определяется соотношением структурных фрагментов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Если для состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ сигнал имеет сдвиг -98.5 м.д., то для $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ положение сигнала составляет -86.5 м.д.

Таблица 3. Параметры ЯМР спектров ^{27}Al

№ соединения	Соединение	Компонент 1 (тетраэдр)		Компонент 2 (октаэдр)	
		х. с.*, м. д.	площадь, %	х. с., м. д.	площадь, %
1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	47	60	–6	40
2	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	44	58	–11	42
3	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	48	76	–5	24
4	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	48	80	–8	20
5	$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	49	85	–6	15

* Химический сдвиг.

Таблица 4. Фазовый, элементный состав и удельная поверхность алюмосиликатов кальция (образцы после сушки при температуре 105°C)

Брутто-формула	H ₂ O _{крист.} моль	Элементный состав, мас. % (моль)			Фазовый состав, %	Удельная поверхность S _{уд} , м ² /г (относительная плотность d, г/см ³)
		Si	Al	Ca		
Ca _{0.67} Al _{1.20} Si _{1.0} O _{3.44} (OH) _{1.44} (CO ₃) _{0.31}	4	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)	27.0 (0.67)	Аморфная фаза (68.5%), гидроокись Al(OH) ₃ (23.8%), кальцит CaCO ₃ (7.7%)	81.0 (2.08)
Ca _{0.61} Al _{0.89} Si _{1.8} O _{4.63} (OH) _{1.12} (CO ₃) _{0.35}	5	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)	24.4 (0.61)	Аморфная фаза (77%), гидроокись Al(OH) ₃ (15.5%), кальцит CaCO ₃ (7.5%)	67.5 (2.2)
Ca _{0.55} Al _{0.78} Si _{1.9} O _{4.98} (OH) _{0.56} (CO ₃) _{0.25}	6	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)	22.0 (0.55)	Аморфная фаза (86.1%), гидроокись Al(OH) ₃ (8.3%), кальцит CaCO ₃ (5.6%)	71.8 (2.03)
Ca _{0.49} Al _{0.58} Si _{2.3} O _{5.53} (OH) _{0.35} (CO ₃) _{0.26}	7	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)	19.6 (0.49)	Аморфная фаза (89.6%), гидроокись Al(OH) ₃ (5%), кальцит CaCO ₃ (5.4%)	123.3 (1.99)
Ca _{0.36} Al _{0.63} Si _{2.5} O _{6.07} (OH) _{0.28} (CO ₃) _{0.09}	8	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)	14.4 (0.36)	Аморфная фаза (94.4%), гидроокись Al(OH) ₃ (3.8%), кальцит CaCO ₃ (1.8%)	134.3 (2.0)

Спектры MAS ЯМР ¹H содержат сигналы в области 4.6–4.8 м.д., составные для образцов CaAl₂Si₆O₁₆ и CaAl₂Si₈O₂₀.

Исходя из данных элементного состава и спектров ЯМР, содержание ионов Ca²⁺ в образцах находится в избытке. Если учесть, что часть атомов Al находится в тетраэдрической координации (до 60–80%) и относится к цеолиту, то такое же количество зарядов в мольном отношении должно быть компенсировано зарядами катионов, в данном случае кальция, а избыточную часть кальция следует отнести к карбонату кальция, получаемому в процессе синтеза, что подтверждается экспе-

риментами. Остаточную долю Al (20–40%), находящегося в октаэдрической координации с кислородом, следует отнести к гидроксиду Al(OH)₃.

Таким образом, полученные соединения следует представить в виде фазового и элементного состава, представленного в табл. 4.

Сорбция ионов Cs⁺

Зависимости сорбционной емкости образцов алюмосиликатов кальция от исходной концентрации ионов Cs⁺ в растворе приведены на рис. 4.

Для определения параметров изотерм экспериментальные данные по сорбции были обработаны в координатах линейного уравнения Ленгмюра:

$$1/A_c = [1/(A_m K_L C_p)] + 1/A_m, \quad (y = ax + b), \quad (4)$$

где A_c (A_m) – сорбционная (максимальная) емкость, ммоль/г; K_L – константа Ленгмюра, л/ммоль; C_p – равновесная концентрация, ммоль/л.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра представлены в табл. 5. Видно, что модель Ленгмюра является подходящей для описания сорбции ионов Cs⁺ исследуемыми соединениями, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Полученные данные показывают определенные различия в величинах максимальной сорбционной емкости между образцами в зависимости от соотношения SiO₂ : Al₂O₃. Для алюмосиликатов 3–5 сорбционная емкость по ионам Cs⁺ вы-

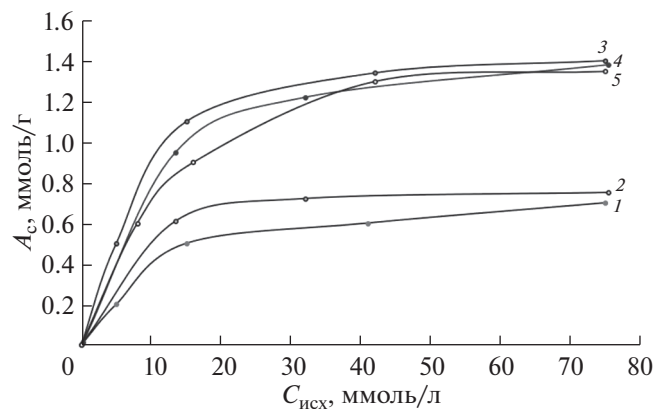


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cs⁺ образцами алюмосиликатов кальция с соотношением SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1 (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5).

Таблица 5. Параметры уравнений Ленгмюра при сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатами

Соединение	Параметры уравнения Ленгмюра		
	A_m , ммоль/г	k , л/ммоль	R^2
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.841	0.11	0.9842
$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	0.844	0.21	0.9900
$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	1.45	1.18	0.9924
$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	1.37	0.55	0.9776
$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	1.34	0.39	0.9772

ше, чем для образцов **1** и **2**. Наибольшее значение сорбционной емкости A_{max} установлено для образца **3** и достигает значения 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г) (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и изучен ряд наноструктурированных алюмосиликатов кальция, полученных из алюмосиликатов Na-формы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1$. Установлено, что алюмосиликаты кальция рентгеноаморфны, имеют величину удельной поверхности от 67 до 134 м²/г, которая увеличивается с ростом соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Определен фазовый, элементный состав, изучена морфология полученных соединений.

Процесс сорбции ионов Cs^+ в рассматриваемых условиях описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость наблюдается у синтезированного алюмосиликата кальция с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ и составляет 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г).

Показано, что сорбенты на основе алюмосиликатов кальция, полученные путем химического модифицирования алюмосиликатов Na-формы при их обработке в растворе хлорида кальция, могут быть рекомендованы в качестве эффективных сорбентов для очистки водных растворов в статических условиях от ионов Cs^+ .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3.

Атомно-абсорбционный анализ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова придумали и разработали эксперимент, авторы И.А. Шабалин и Е.А. Нехлюдова синтезировали образцы. А.Б. Слободюком проведено ЯМР-исследование образцов. Авторы О.О. Шичалин, Е.К. Папынов участвовали в обработке данных и в написании текста статьи. В.Г. Курявым исследованы морфологические характеристики образцов. Н.В. Поляковой выполнен анализ элементного состава образцом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода. Ю.А. Паротькина провела исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Impact of Cesium on Plants and the Environment / Eds. Gupta D.K., Walther C. Switzerland: Springer Int. Publ., 2017. 319 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41525-3>
2. Strontium Contamination in the Environment // The Handbook of Environmental Chemistry / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. V. 88. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4>
3. Borai E.H., Harjula R., Malinen L. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033>
4. Singh B.K., Tomar Radha, Kumar Sumit et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.007>
5. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. // Sci. Total Environ. 2018. V. 610–611. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>
6. Lee N.K., Khalid H.R., Lee H.K. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 242. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.030>
7. Милотин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4. С. 80. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>
8. Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н., Баклай А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 726. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/599>
9. Palchik N.A., Razvorotneva L.I., Moroz T.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 308. [Пальчик Н.А., Разворотнева Л.И., Мороз Т.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 251.] <https://doi.org/10.1134/S003602361903015X>
10. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1579. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619120052>
11. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalin I.A. et al. // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 6. P. 607. [Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.] <https://doi.org/10.1134/S1066362214060051>

12. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 4. P. 581. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2.] <https://doi.org/10.1134/S0040579518040127>
13. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1151. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1217.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518110079>
14. Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenکو A.E. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 333. [Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 278.] <https://doi.org/10.1134/S003602441902033X>
15. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Suponina A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 946. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993.] <https://doi.org/10.1134/S003602361608009X>
16. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2022. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534.] <https://doi.org/10.1134/S0036024416100125>
17. Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Yu. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185. [Шичалин О.О., Папынов Е.К., Майоров В.Ю. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 135.] <https://doi.org/10.1134/S1066362219020097>
18. Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A. et al. // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 3. P. 3808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164>
19. Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016>
20. Papynov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al. // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 53. № 7. P. 2289. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
21. Orlova A.I., Ojovan M.I. // Materials. 2019. V. 12. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
22. Fitzgerald J., Piedra G., Dec S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7832. <https://doi.org/10.1021/ja970788u>
23. Ejeckam R.B., Sheriff B.L. // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1131. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1131>