

УДК 615.012.1:543.544-414:546.185[546.82+546.41+546.46]

## СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ТИТАНА, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

© 2024 г. Н. В. Мудрук<sup>1,\*</sup>, М. В. Маслова<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН А. И. Николаев<sup>1</sup>

Поступило 02.06.2023 г.

После доработки 13.08.2023 г.

Принято к публикации 18.08.2023 г.

Впервые разработаны гетерогенный и механохимический способы синтеза новых композиционных материалов на основе фосфатов титана, кальция и магния, демонстрирующих высокую эффективность в качестве сорбентов при очистке растворов от катионов тяжелых металлов и радионуклидов. Совместное действие отдельных компонентов сорбента обеспечивает его высокую сорбционную емкость по отношению к различным катионам в широком диапазоне рН. Установлены оптимальные условия, обеспечивающие получение продуктов с заданным фазовым составом. Использование раствора фосфорсодержащего агента и твердых прекурсоров, взятых в стехиометрическом соотношении, и мягкие гидротермальные условия позволяют свести объемы жидких отходов к минимальному значению. На первой стадии синтеза, помимо осаждения фосфата титана, происходит образование прекурсора, необходимого для второй стадии – формирования кислых фосфатов кальция и магния. Таким образом, процедура синтеза соответствует принципам “зеленой химии”.

*Ключевые слова:* гетерогенный синтез, механохимический синтез, сорбенты, фосфаты титана, фосфаты кальция, фосфаты магния, сорбция, радионуклиды, ионы тяжелых металлов.

DOI: 10.31857/S2686953524010033

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание ученых и практиков привлекают композиционные материалы, которые, как правило, обладают более широким спектром функциональных свойств по сравнению с их индивидуальными аналогами, а также проявляют синергетический эффект за счет возрастания эффективности действия отдельных компонентов. Композиционные фосфаты многовалентных металлов находят широкое применение в медицине [1–4], а также при производстве фотокатализаторов [5, 6], прекурсоров для электрохимически активных материалов [7], сорбентов различного назначения [8, 9].

В области синтеза новых сорбентов в настоящее время усилия исследователей в основном направлены на получение композиционных органо-неорганических (гибридных) материалов

[10–12]. Вместе с тем композиционные неорганические сорбенты обладают преимуществом перед гибридными, поскольку могут образовывать минералоподобные соединения, способные прочно связывать токсичные металлы, в том числе и радионуклиды, а также хорошо совместимы с матрицами для захоронения радионуклидов благодаря отсутствию в неорганической матрице радиолитиза [13–15]. Для удаления токсичных металлов прочное связывание ионов с матрицей сорбента является важным параметром, т.к. многие токсичные металлы имеют очень низкие значения предельно допустимых концентраций (ПДК), и даже их небольшая десорбция с поверхности сорбента может вызывать вторичное загрязнение. С этой точки зрения большой интерес представляют сорбенты на основе фосфатов, способные образовывать нерастворимые фосфаты тяжелых металлов или прочно связанные фосфаты металлов в матрице сорбента.

При синтезе сорбционных материалов также немаловажными являются такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза прекурсоров. Поэтому разработка экономически и эко-

<sup>1</sup> Обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209 Апатиты, Россия

\*E-mail: n.mudruk@ksc.ru

логически эффективных методов синтеза сорбентов является актуальной научной задачей.

Фосфаты титана различного состава и структуры являются эффективными сорбционными материалами как для очистки сточных вод от катионов токсичных металлов, так и жидких радиоактивных отходов [16]. Процесс сорбции на фосфатах Ti основан на ионообменном механизме, что позволяет эффективно удалять микроконцентрации токсичных металлов. Большинство известных способов синтеза фосфатов Ti основано на взаимодействии фосфорной кислоты с растворами титана [17–19]. Получение монофазных продуктов данным способом характеризуется многостадийностью синтеза и образованием большого количества жидких стоков, требующих утилизации. Экологически более привлекательным методом является синтез фосфатов титана с использованием твердых титановых прекурсоров. В работах [20–23] впервые изучены и реализованы варианты гетерогенного синтеза фосфатов Ti, основанные на использовании титановых солей – сульфата оксотитана  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и двойной соли – сульфата титанила и аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА). Разработанные способы синтеза фосфатов Ti позволяют за одну стадию получать фосфаты титана заданного состава при условии соблюдения оптимальных параметров взаимодействия кристаллических титановых солей с фосфорной кислотой [24].

Фосфаты Ca–Mg также являются перспективными сорбентами, обладающими высокой емкостью и селективностью по отношению к радионуклидам  $^{60}\text{Co}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [25]. Очистка растворов от катионов металлов с помощью фосфатов кальция и магния происходит по механизму конверсии из-за разницы в растворимости фосфатных соединений кальция и магния и фосфатов металлов. Такие сорбенты характеризуются очень высокой емкостью поглощения металлов из раствора, но уступают фосфатам титана по эффективности очистки. Основные методы синтеза фосфатов Ca–Mg – это гидролитическое или химическое осаждение из растворов [26, 27].

Наличие сходных методов получения позволило выдвинуть предположение о возможности синтеза композиционного продукта на основе фосфатов титана, кальция и магния. В рамках настоящей работы показана возможность синтеза новых композиционных сорбентов на

основе фосфатов Ti–Ca–Mg, установлены оптимальные условия получения материалов заданного фазового состава при соблюдении принципов зеленой химии, а также изучены сорбционные свойства полученных образцов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Доломит (минерал с формулой  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) использовали в качестве источника кальция и магния. Для повышения реакционной способности доломита проводили его термическую активацию при  $850^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, после чего получали смесь оксида магния ( $\text{MgO}$ ) и карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Элементный состав термически активированного доломита, мас. %: Ca, 18.59; Mg, 11.27; Si, 3.78; K, 1.08; S, 0.74; Ti, 0.24; Fe, 2.44; Mn, 0.12; Cl, 0.31. В качестве прекурсора титана использовали сульфат титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА), который может быть получен из сфенового концентрата – побочного продукта переработки апатит-нефелиновых руд [28]. Состав СТА, мас. %:  $\text{TiO}_2$ , 19.5;  $\text{NH}_4^+$ , 9.7;  $\text{SO}_4^{2-}$ , 52.3. Все использованные порошки имели размер частиц менее 60 мкм.

Фосфорсодержащим агентом служила ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , “х. ч.”. Процессы сорбции исследуемых катионов ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) из исходных растворов были изучены при pH 3; для корректировки pH использовали 1 М водные растворы NaOH или  $\text{HNO}_3$  марки “х. ч.”. Для приготовления растворов для изучения сорбционных характеристик полученных сорбентов использовали соли марки “х. ч.”:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsNO}_3$ .

Гидротермальный (гетерофазный) синтез нового композиционного сорбента на основе фосфатов титана, кальция и магния (ТСМР) заключался во взаимодействии твердых исходных материалов и 10%-го раствора ортофосфорной кислоты. Для нахождения оптимальных условий получения композиционного сорбента ТСМР были изучены процессы образования индивидуальных фосфатов – фосфата титана (ТР) (состав  $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (не более 6% от объема пробы)) при обработке СТА 10%-м раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и фосфатов кальция и магния (СМР) (состав  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) при обработке доломита 1 М раствором фосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Отдельные компоненты ТР и СМР также были

получены по отдельности для демонстрации сорбционной эффективности нового композиционного сорбента ТСМР.

Механохимический синтез ТСМР проводили в шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице Planetary Micro Mill Pulverisette-7 (Fritsch GmbH, Германия) во флаконах объемом 45 см<sup>3</sup> с шарами диаметром 6 мм; материал флаконов и шаров – закаленная хромистая сталь. В начале синтеза атмосфера внутри флаконов соответствовала внешней атмосфере. Подготовку к загрузке компонентов проводили следующим способом: 50%-й раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> предварительно смешивали с СТА (соотношение Ti : P = 1 : 5, 1 г СТА и 2.2 мл кислоты) и выдерживали смесь в течение 15 мин. При этом происходило затвердевание полученной пасты, которую далее по истечении указанного времени загружали вместе с навеской доломита (1 г) во флакон шаровой мельницы для последующего механосинтеза. Оптимальные условия механоактивации, найденные в ходе работы: скорость мельницы 600 об мин<sup>-1</sup>, весовое соотношение шары–смесь – 15.2 : 1, время механосинтеза – 3 ч.

Элементный анализ растворов твердых образцов в смеси HF, HNO<sub>3</sub> и HCl проводили методом плазменной эмиссионной спектроскопии постоянного тока на спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (Shimadzu Corporation, Япония). Площадь поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора поверхности Micromeritics ASAP 2000 (Micromeritics Company, США). Дегазацию твердых образцов проводили при 60°C в течение 24 ч. Размер пор рассчитывали по методу Барретта–Джойнера–Халенды.

Фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с монокромным CuK<sub>α</sub>-излучением (λ = 1.5418 Å).

Степень сорбции *S* рассчитывали согласно формуле (1), коэффициенты распределения *K<sub>d</sub>* – согласно формуле (2), величины сорбционных емкостей *q* – согласно формуле (3):

$$S = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$K_d = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

$$q = \frac{(C_1 - C_2)V}{m}, \quad (3)$$

где *A<sub>1</sub>* и *A<sub>2</sub>* – активность радионуклидов в исходном растворе до и после очистки соответственно, Бк л<sup>-1</sup>; *m* – масса навески сорбента, г; *C<sub>1</sub>* и *C<sub>2</sub>* – концентрации элемента в растворе исходная и после очистки, мг л<sup>-1</sup>; *V* – объем раствора, л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что при гетерофазном синтезе титан из СТА переходит в фосфатный продукт при обработке 10%-м раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в течение 5 ч. Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа и установили, что высушенный при 60°C образец является рентгеноаморфным (рис. 1, дифрактограмма 1), фазовый состав прокаленного при 850°C образца приведен в [28]. Согласно уравнению термолиза [29], высушенный при 60°C продукт имеет состав: TiO(OH)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (не более 6% от объема пробы) (рис. 1, дифрактограмма 2).

В ходе работы было установлено, что для формирования отдельных компонентов будущего продукта наиболее важным параметром является pH смеси. Для достижения полного перехода магния в малорастворимые фосфаты необходима величина pH раствора ≥ 2, но при использовании в качестве фосфорсодержащего агента 10%-го раствора H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в растворе устанавливается pH < 1. Поэтому обработку доломита осуществляли 1 М раствором фосфата аммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 3.6). При использовании NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в качестве фосфорсодержащего агента происходит полный переход кальция и магния из доломита в фос-

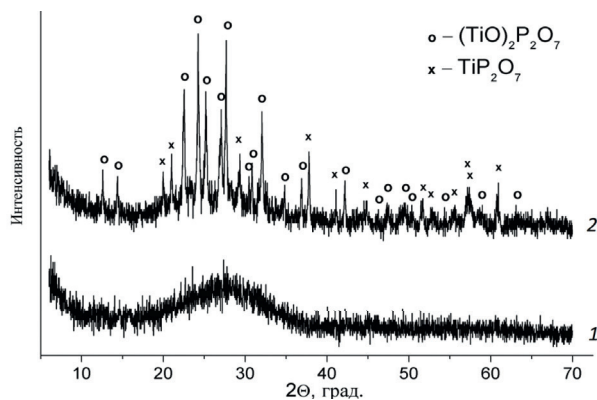
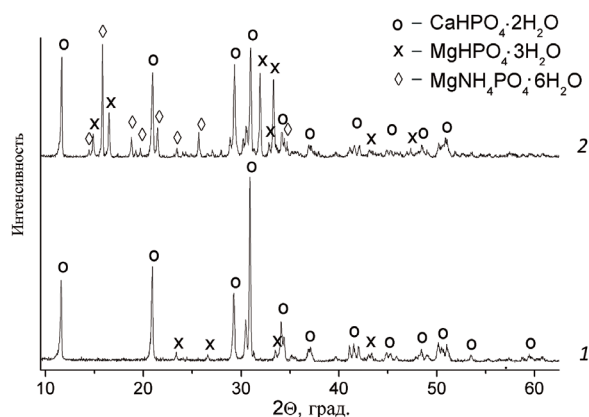


Рис. 1. Дифрактограммы образцов фосфатов титана ТР: высушенного при 60°C (1), прокаленного при 850°C (2).



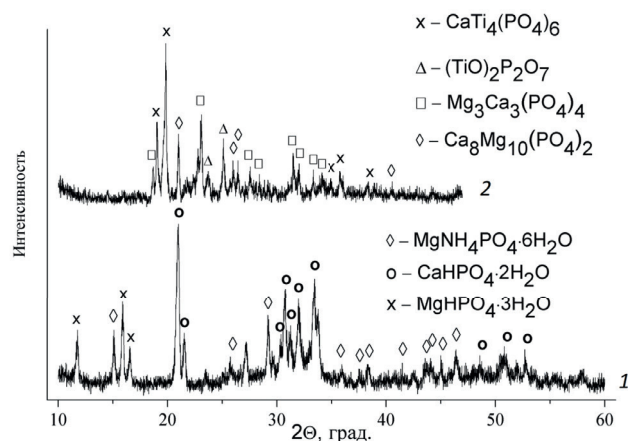
**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов фосфатов Ca–Mg СМР, высушенных при 60°C: после обработки 10%-м раствором  $H_3PO_4$  (1), после обработки 1М раствором  $NH_4H_2PO_4$  (2).

фаты заданной модификации:  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (рис. 2).

На основании выполненных расчетов был определен избыток от стехиометрии 10%-го раствора  $H_3PO_4$ , необходимый для взаимодействия кристаллического СТА с фосфорной кислотой для образования как фосфата титана, так и требуемого количества дигидрофосфата аммония  $NH_4H_2PO_4$  (благодаря наличию аммония в твердом титановом прекурсор — СТА), который составил 20% от стехиометрического. В свою очередь образовавшийся в суспензии  $NH_4H_2PO_4$  служит прекурсором для синтеза фосфатов кальция и магния при введении в систему доломита, а также выполняет роль буфера (рН 2).

Таким образом, установление корреляции между условиями синтеза ТР, СМР, и синтеза ТСМР позволило разработать двухстадийный гетерофазный способ синтеза ТСМР, основанный на принципах “зеленой химии”, когда образующийся в реакционной системе продукт является реагентом для получения конечного материала, что позволяет существенно упростить химическое взаимодействие компонентов. Предложенный способ обеспечивает полную (99.9%) конверсию титана, кальция и магния из исходных прекурсоров в целевой продукт. Данный способ значительно снижает расход реагентов и время синтеза и позволяет получать композицию строго заданного состава. Способ получения композиционного сорбента защищен патентом РФ [30].

На основании данных РФА установлен фазовый состав нового композиционного сорбента ТСМР:  $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$ ,  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ,



**Рис. 3.** Дифрактограммы композиционного фосфата Ti–Ca–Mg ТСМР: высушенного при 60°C (1), прокаленного при 850°C (2).

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (рис. 3). При изучении текстурных свойств полученной композиции обнаружено, что поровая система материала достаточно однородна и ТСМР относится к мезопористым материалам, что значительно улучшает кинетику сорбционных процессов [31]. Из анализа поверхностных свойств также следует, что компонент материала ТР многократно увеличивает удельную площадь поверхности нового материала, по сравнению с таковой для СМР (табл. 1).

Второй способ синтеза ТСМР основан на механохимическом взаимодействии компонентов — исходных соединений и 50%-го раствора  $H_3PO_4$ . В данном способе использование 50%-го раствора  $H_3PO_4$  обусловлено тем, что на первой стадии синтеза при обработке титанового прекурсора кислотой необходим избыток фосфора для формирования  $NH_4H_2PO_4$ , который на второй стадии расходуется на образование малорастворимых фосфатов Ca и Mg после добавления доломита. Данный способ позволяет предельно минимизировать образование твердых или жидких отходов, что соответствует требованиям, предъявляемым к современным “зеленым” технологиям. Также отпадает необходимость

**Таблица 1.** Текстурные свойства полученных образцов

| Образец | Удельная площадь поверхности, $m^2 g^{-1}$ | Объем пор, $cm^3 g^{-1}$ | Средний диаметр пор, нм |
|---------|--|--------------------------|-------------------------|
| ТР      | 198.94                                     | 0.45                     | 8.49                    |
| СМР     | 2.67                                       | 0.01                     | 14.49                   |
| ТСМР    | 95.36                                      | 0.41                     | 10.16                   |

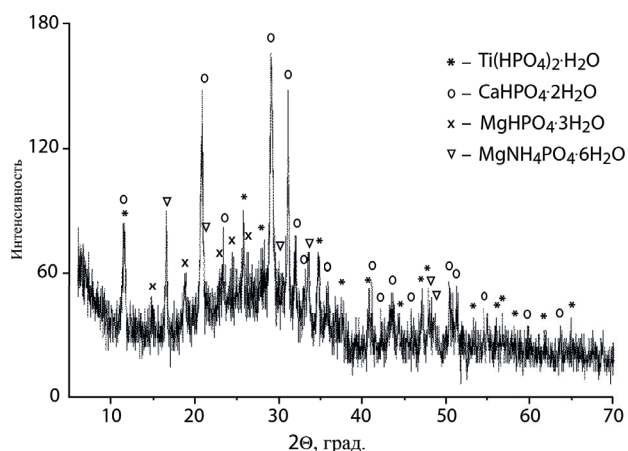


Рис. 4. Дифрактограмма композиционного фосфатного продукта, полученного в результате механохимического синтеза.

в энергетических затратах (нагревание смеси) и использовании дополнительного реактива ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

Механохимическое взаимодействие СТА с 50%-й фосфорной кислотой за 15 мин обеспечивает образование кристаллического фосфата титана состава  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и кристаллического фосфата аммония. Дальнейшее механическое воздействие на систему при введении в нее доломита в течение 3 ч обеспечивает формирование кристаллического композиционного продукта ТСМР с фазовым составом:  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждается данными РФА (рис. 4). Химический состав ТСМР, мас. %: Ca, 8.28; Mg, 4.85; Ti, 4.84; P, 14.72; O, 40.07; Si, 2.15;  $\text{NH}_4^+$ , 6.77; S, 4.4.

Использование твердых прекурсоров в качестве источника титана, кальция и магния позволяет значительно сократить время синтеза и получать композиционный фосфат ТСМР заданного структурного типа экологически привлекательным способом. Способ получения композиционного сорбента защищен патентом РФ [32].

Сорбционные свойства образцов как ТР и СМР, так и нового композиционного сорбента ТСМР на основе фосфатов всех трех элементов, были изучены в реагирующих системах на примере радионуклидов и катионов 3d-металлов.

Установлено, что ТСМР обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам — изотопам  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  — в широком диапазоне pH очищаемых растворов. Согласно полученным результатам, максимальная сорбционная емкость нового композиционного сорбента ТСМР по отношению к  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  составила 200, 174 и 124  $\text{мг г}^{-1}$  соответственно. Эффективность сорбции на ТСМР по отношению к данным катионам значительно выше, чем на индивидуальных фосфатах ТР и СМР в интервале pH растворов, равном 2–7 (рис. 5).

В случае очистки от цезия одинаково эффективны как индивидуальный фосфат титана ТР, так и композиционный материал ТСМР, поскольку за сорбцию цезия отвечает именно фосфат титана ТР. Сорбционная емкость фосфата титана ТР по катионам цезия в кислых растворах определяется величиной теоретической ионообменной емкости материала. Она составляет 4.67 экв  $\text{г}^{-1}$  в кислых растворах и максимальна в растворах с  $\text{pH} > 7$  (9.35 экв  $\text{г}^{-1}$ ). В работе

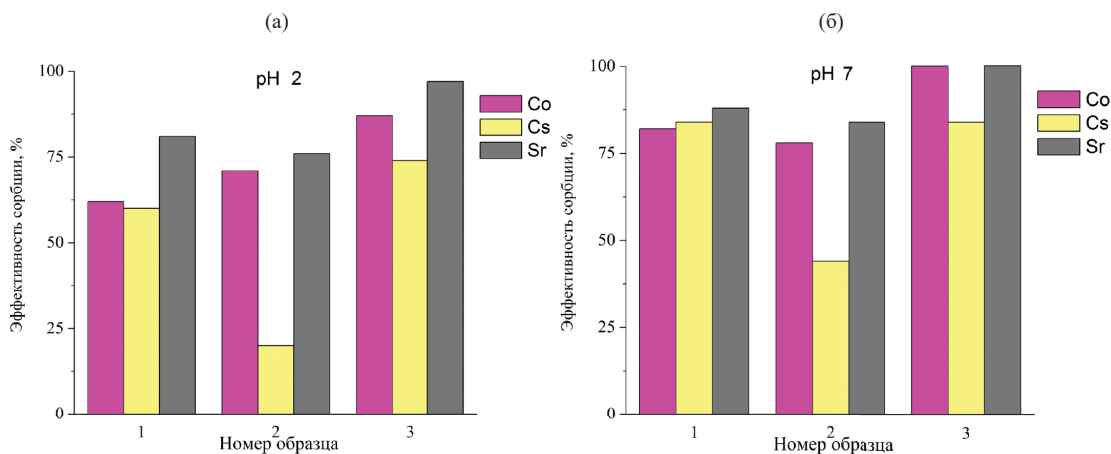


Рис. 5. Эффективность сорбции  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  на полученных образцах фосфата Ti (1), фосфата Ca–Mg (2), композиционного фосфата Ti–Ca–Mg (3) при pH 2 (а) и pH 7 (б).

изучали сорбцию из растворов с рН 3, при этом после добавления композиционного сорбента рН растворов повышался до значений 6–7.5. Смещение рН в щелочную область происходило после добавления композиционного сорбента ТСМР к растворам, т.к. в состав материала входит компонент СМР, который имеет рН точки нулевого заряда  $pH_{\text{тнз}}$  6.13, что было установлено ранее [33]. Полученные величины сорбционной емкости по цезию ( $200 \text{ мг г}^{-1}$ ) подтверждают, что основным механизмом сорбции цезия на ТСМР является ионный обмен при ведущей роли фосфата титана.

При удалении  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из растворов наблюдается синергетический эффект компонентов ТСМР. Сорбция протекает по механизмам осаждения труднорастворимых фосфатов кобальта и стронция, поверхностного комплексобразования и ионообменному. С повышением рН до 5–6 растворимость фосфатов кальция и магния значительно снижается, и удаление токсичных металлов протекает по ионообменному механизму с участием ТР и благодаря электростатическому притяжению.

$^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{90}\text{Sr}$  являются значимыми радионуклидами, которые входят в состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Для демонстрации эффективности работы сорбента ТСМР было проведено тестирование на реальных растворах, чтобы показать эффективность действия всех составляющих материала при очистке многокомпонентного раствора. Для сравнения также изу-

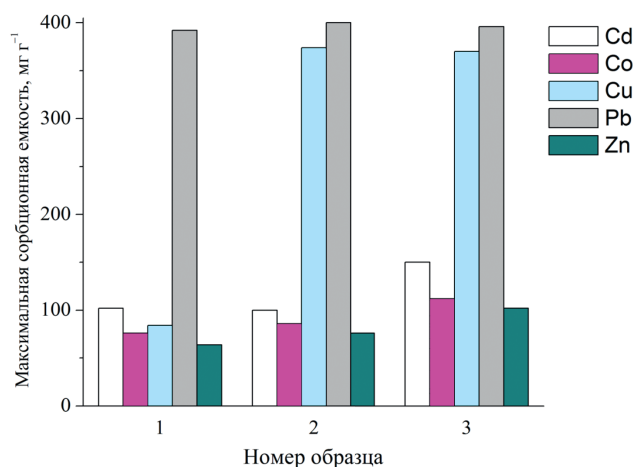
чили эффективность сорбции радионуклидов на индивидуальных фосфатных фазах ТР и СМР. Испытывали реальный раствор – многокомпонентную систему, содержащую как основные радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , так и продукты активации конструкционных материалов  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  (рН 6.2, минерализация  $4.5 \text{ г л}^{-1}$ ). Активность радионуклидов в растворе до очистки ( $A_1$ ) составляла,  $10^5 \text{ Бк л}^{-1}$ :  $^{137}\text{Cs}$ , 40.025;  $^{90}\text{Sr}$ , 40.178;  $^{60}\text{Co}$ , 8.350;  $^{51}\text{Cr}$ , 1.20;  $^{54}\text{Mn}$ , 0.26. Соотношение объема раствора к массе навески  $250 \text{ мл г}^{-1}$ , время контакта – 24 ч. Степень сорбции  $S$  и коэффициент распределения  $K_d$  рассчитывали по формулам (1) и (2).

Установлено, что новый композиционный материал ТСМР обладает высокой сорбционной способностью по отношению к радионуклидам благодаря наличию в его составе различных фосфатных фаз. Испытания показали высокую эффективность очистки ЖРО с помощью нового композиционного сорбента, по сравнению с применением индивидуальных фосфатов ТР и СМР. Концентрации  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  в растворе после очистки были ниже предела обнаружения. Коэффициент распределения  $K_d > 10^5 \text{ мл г}^{-1}$  для  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  (табл. 2), показатели очищенной воды не превышают допустимых норм для сброса.

Таким образом, предложенный метод одностадийной очистки с использованием нового композиционного сорбента ТСМР значительно упрощает технологию очистки ЖРО, а возмож-

**Таблица 2.** Сорбционные характеристики полученных индивидуальных фосфатов ТР и Са–Mg СМР и нового композиционного сорбента ТСМР

| Образец | Активность раствора после очистки $A_2$ , $\times 10^5 \text{ Бк л}^{-1}$ |                  |                  | Коэффициент распределения $K_d$ , $\times 10^5 \text{ мл г}^{-1}$ |                  |                  | Эффективность сорбции $S$ , % |                  |                  |
|---------|---|------------------|------------------|---|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
|         | $^{137}\text{Cs}$   | $^{90}\text{Sr}$ | $^{60}\text{Co}$ | $^{137}\text{Cs}$   | $^{90}\text{Sr}$ | $^{60}\text{Co}$ | $^{137}\text{Cs}$             | $^{90}\text{Sr}$ | $^{60}\text{Co}$ |
| ТР      | 0.0322  | 0.0467           | 0.00276          | 3.515   | 2.148            | 0.754            | 99.93                         | 99.88            | 99.67            |
| СМР     | 40.712  | 0.00516          | 0.000545         | 0.000265  | 19.464           | 38.300           | 9.58                          | 99.99            | 99.99            |
| ТСМР    | 0.0180  | 0.00394          | 0.00112          | 6.251   | 25.491           | 1.861            | 99.96                         | 99.99            | 99.87            |



**Рис. 6.** Сорбционные емкости полученных образцов фосфата Ti (1), фосфата Ca–Mg (2), композиционного фосфата Ti–Ca–Mg (3).

ность дальнейшей утилизации сорбента в виде прочной минералоподобной матрицы обеспечивает их безопасное захоронение.

Кроме того, были исследованы сорбционные свойства полученных образцов (ТР, СМР и ТСМР) по отношению к катионам металлов:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Соотношение объема раствора к навеске сорбента  $200 \text{ мл г}^{-1}$ , время контакта – 24 ч. Все компоненты нового материала ТСМР вносят вклад в очистку растворов от катионов тяжелых металлов. Значения сорбционных емкостей индивидуальных фосфатов ТР и СМР, а также композиционного сорбента ТСМР по отношению к  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  приведены на рис. 6. Величины сорбционных емкостей  $q$  рассчитывали по формуле (3).

Установлено, что ионообменный механизм вносит свой вклад в процесс сорбции катионов  $\text{Pb}^{2+}$  на ТСМР, так как количество удаляемого свинца остается практически неизменным при уменьшении доли компонента СМР в соединении. Очистка от катионов  $\text{Cu}^{2+}$  происходит за счет осаждения фосфатов и гидроксида меди, степень очистки практически одинакова при использовании в качестве сорбента как СМР, так и нового композиционного материала ТСМР [31, 33]. Для катионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  эффективность сорбции на ТСМР возрастает с увеличением доли фосфата титана ТР в образце. Это обусловлено увеличением вклада ионообменных процессов. Сорбция цинка на новом материале ТСМР происходит по механизмам фосфатного осаждения, ионного обмена и поверхностного комплексообразования. Сорбция

кадмия протекает на ТСМР по принципу ионного обмена и осаждения нерастворимого фосфата кадмия [31].

Наблюдаемые изменения эффективности композиционного сорбента ТСМР при варьировании pH обусловлены тем, что в состав сорбента входит несколько фосфатных фаз, каждая из которых вносит свой вклад в очистку раствора, и сорбция протекает по разным механизмам. Изменение pH раствора также влияет на устойчивость тех или иных форм в растворе. Для понимания протекания процессов в каждом отдельном случае необходимо соотносить имеющиеся данные с величинами произведения растворимости фосфатов и pH начала осаждения гидроксидов металлов. Подробно влияние pH на сорбционные свойства композиционного сорбента рассмотрено нами в статьях [31, 33].

Наличие в композиционном сорбенте ТСМР нескольких фосфатных фаз обеспечивает его более высокую сорбционную емкость по отношению к исследуемым катионам. Простая процедура синтеза позволяет получить сорбент адаптированного состава для очистки различных сточных вод. Показатели эффективности сорбции на новом материале ТСМР по отношению к токсичным металлам открывают широкие возможности практического применения сорбента при очистке сточных вод производств и кислых дренажных вод горнодобывающих предприятий в широком диапазоне pH.

Разработанные способы синтеза нового композиционного материала ТСМР позволяют получать смеси фаз фосфатов титана ТР и фосфатов кальция и магния СМР, при этом соотношение и состав фаз зависит от условий синтеза. Следует отметить, что сорбционная емкость сорбента ТСМР обусловлена химическим составом конечной твердой фазы. Универсальность методики синтеза заключается в формировании сорбента с заданным фазовым соотношением фосфатов титана, кальция и магния для достижения наибольшей эффективности очистки сточных вод различного состава.

## ВЫВОДЫ

В ходе исследования разработаны методы синтеза новых композиционных фосфатов на основе Ti, Ca и Mg с использованием в качестве исходных материалов твердых прекурсоров – сульфата титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

и прокаленного доломита. Использование в качестве источника кальция, магния и титана для получения нового сорбента дешевого минерального сырья (доломита) и титановой соли, которую можно получить из побочного продукта апатито-нефелинового производства, является выгодным как в экономическом плане, так и в плане экологии.

Изучены сорбционные свойства полученных композиций как по отношению к радионуклидам, входящим в состав жидких радиоактивных отходов атомных станций, так и к катионам тяжелых металлов, которые присутствуют в стоках металлургических предприятий. Установлено, что за счет синергизма отдельных компонентов композиционного материала ТСМР, по сравнению с величинами сорбционных емкостей индивидуальных фосфатов титана – ТР и фосфатов кальция и магния – СМР. При этом эффективность очистки возрастает с расширением рабочей области рН сорбента, поскольку ТР успешно работают в нейтральной и слабощелочной среде, а СМР – в кислой.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №23-23-00187.

#### СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robinson J.L., Brudnicki P., Lu H.H.* // *Comprehensive Biomaterials II*. 2017. V. 1. P. 460–477. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09345-0>
2. *Yang J., Li Q., Li J., Yang J., Zhang R., Niinomi M., Nakano T.* // *J. Mater. Eng. Perform.* 2023. V. 32. P. 6151–6159. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07541-6>
3. *Kumar K., Das A., Prasad S.B.* // *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H: J. Eng. Med.* 2023. V. 237 № 4. P. 502–516. <https://doi.org/10.1177/09544119231158837>
4. *Barinov S.M.* // *Russ. Chem. Rev.* 2010. V. 79. № 1. P. 13–29. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n01ABEH004098>
5. *Li P., Hu Y., Lu D., Wu J., Lv Y.* // *Micromachines*. 2023. V. 14. № 3. P. 639. <https://doi.org/10.3390/mi14030639>
6. *Yadav A.A., Hunge Y.M., Dhodamani A.G., Kang S.-W.* // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 4. P. 716. <https://doi.org/10.3390/catal13040716>
7. *Barpanda P., Chotard J.-N., Delacourt Ch., Reynard M., Filinchuk Ya., Armand M., Deschamps M., Tarascon J.-M.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. V. 50. № 11. P. 2526–2531. <https://doi.org/10.1002/anie.201006331>
8. *Kadoshnikov V.M., Melnychenko T.I., Arkhipenko O.M., Tutskiy D.H., Komarov V.O., Bulavin L.A., Zabolonov Y.L.* // *C-J. Carbon Res.* 2023. V. 9. № 2. P. 39. <https://doi.org/10.3390/c9020039>
9. *Ryfa A., Žmuda R., Mandrela S., Białeckci R., Adamczyk W., Nowak M., Lelek Ł., Bandoła D., Pichura M., Płonka J., Wdowin M.* // *Fuel*. 2023. V. 333. 126470. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126470>
10. *Tokarčíková M., Seidlerová J., Motyka O., Šafaříková M.* // *Ecol. Chem. Eng. S.* 2019. V. 26. № 4. P. 743–757. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0052>
11. *Alhendal A., Almoaen R.A., Rashad M., Husain A., Mouffouk F., Ahmad Z.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 28. P. 18077–18083. <https://doi.org/10.1039/D2RA02659G>
12. *Ma M., Wang L., Lu X., Wang Sh., Guo Y., Liang X.* // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1691. 463814. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463814>
13. *Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. № 4. P. 3933–3949. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06949-3>
14. *McMaster S.A., Ram R., Faris N., Pownceby M.I.* // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 360. P. 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.037>
15. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F.* // *Materials*. 2018. V. 11. № 6. P. 976. <https://doi.org/10.3390/ma11060976>
16. *Maslova M.V., Rusanova-Naydenova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G.* // *J. Non. Cryst. Solids*. 2012. V. 358. P. 2943–2950. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.033>
17. *Mahaulpatha W.M.B.H., Jayaweera P.M., Palliyaguru L.* // *Proc. Int. For. Environ. Symp.* 2022. V. 26. 139. <https://doi.org/10.31357/fesympo.v26.5757>
18. *Bortun A., Jaimez E., Llavona R., Garcia J.R., Rodriguez J.* // *Mater. Res. Bull.* 1995. V. 30 № 4. P. 413–420. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00019-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00019-4)
19. *Barbé C.J., Mitchell D.R.G., Drabarek E., Bartlett J.R., Woolfrey J.L., Luca V.* // *MRS Proc.* 2000. V. 628. P. 73. <https://doi.org/10.1557/PROC-628-CC7.3>



20. *Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 4. P. 1989–2001. <https://doi.org/10.1039/C6RA25410A>
21. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Yanicheva N.Y., Mudruk N.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 2. P. 447. <https://doi.org/10.3390/ijms21020447>
22. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Ryzhuk N.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P.1141–1148. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090115>
23. *Maslova M., Ivanenko V., Yanicheva N., Gerasimova L.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 35. 101233. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101233>
24. *Maslova M.V., Ivanenko V.I., Gerasimova L.G., Nikolaev A.I.* // Dokl. Chem. 2021. V. 499. № 2. P. 163–167. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080024>
25. *Ivanets A.I., Kitikova N.V., Shashkova I.L., Oleksiienko O.V., Levchuk I., Sillanpää M.* // J. Water Process Eng. 2016. V. 9. P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005>
26. *Chen Y.N., Liu C., Guo L., Nie J.X., Li C.* // Clean Technol. Environ. Policy. 2018. V. 20. № 10. P. 2375–2380. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1607-2>
27. *Ayers R., Hannigan N., Vollmer N., Unuvar C.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2011. V. 20. P. 6–14. <https://doi.org/10.3103/S1061386211010031>
28. *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>
29. *Maslova M., Ivanenko V., Gerasimova L., Larsson A.-C., Antzutkin O.N.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 16. P. 9929–9950. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05876-4>
30. *Маслова М.В., Мудрук Н.В., Герасимова Л.Г., Иванец А.И.* Способ получения сорбента на основе доломита. Патент РФ 2711635. 2020.
31. *Mudruk N., Maslova M.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 9. P. 7903. <https://doi.org/10.3390/ijms24097903>
32. *Маслова М.В., Мудрук Н.В., Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В.* Способ получения сорбента на основе доломита. Патент РФ 2743359. 2021.
33. *Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 40. P. 101830. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101830>

## SYNTHESIS OF NOVEL COMPOSITE SORBENTS BASED ON TITANIUM, CALCIUM AND MAGNESIUM PHOSPHATES

N. V. Mudruk<sup>a, #</sup>, M. V. Maslova<sup>a</sup>, Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” Science Centre of the Russian Academy of Sciences (ICT KSC RAS), 184209 Apatity, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: n.mudruk@ksc.ru

Heterogeneous and mechanochemical synthesis of new materials based on titanium, calcium and magnesium phosphates have been developed for the first time. Final products demonstrate high sorption efficiency towards heavy metal cations and radionuclides. The combined action of the components ensures high sorption capacity towards different cations within a wide pH range. The optimal conditions of the processes providing the obtaining of composite products with given phase composition have been established. Using solid precursors and phosphorus-containing agents taken in a stoichiometric ratio, and mild hydrothermal conditions make it possible to reduce liquid waste to a minimum level. During the first step of synthesis both precipitation of titanium phosphate and formation of ammonium phosphate which is the precursor for the second step occur. The latter is the formation of calcium and magnesium phosphates. Thus, the synthesis proceeds in accordance with the principles of green chemistry.

**Keywords:** heterogeneous synthesis, mechanochemical synthesis, sorbents, titanium phosphates, calcium phosphates, magnesium phosphates, sorption, radionuclides, toxic metal ions