

УДК 54.057+544.723

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Si/Al

© 2023 г. Е. А. Нехлюдова<sup>1,2</sup>, Н. П. Иванов<sup>3</sup>, С. Б. Ярусова<sup>1,2, \*</sup>, Е. К. Папынов<sup>3</sup>, О. О. Шичалин<sup>3</sup>,  
В. Ю. Майоров<sup>4</sup>, А. Н. Федорец<sup>3</sup>, А. Л. Шкуратов<sup>3</sup>, Д. Х. Шлык<sup>1</sup>, П. С. Гордиенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>2</sup>Владивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

<sup>3</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690022 Россия

<sup>4</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159,  
Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: yarusova\_10@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

Исследованы закономерности формирования наноструктурированных алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al от 1 до 5 из водной многокомпонентной системы. Получены данные по элементному составу, морфологии, термическому поведению и сорбционным свойствам синтезированных соединений по отношению к ионам Cs<sup>+</sup> в статических условиях. Показано, что сорбционная емкость алюмосиликатов натрия (89.3–328.2 мг/г) выше по сравнению с некоторыми известными материалами, что открывает перспективу применения алюмосиликатов для очистки водных растворов от ионов Cs<sup>+</sup>.

**Ключевые слова:** алюмосиликатные сорбенты, извлечение цезия, очистка жидких радиоактивных отходов, неорганический синтез, наноструктурированные материалы

**DOI:** 10.31857/S0002337X23120072, **EDN:** VCIZGW

### ВВЕДЕНИЕ

Накопление и распространение радионуклидов в природных водных средах диктуют необходимость разработки новых эффективных сорбционных материалов, среди которых существенное внимание в российской и зарубежной литературе уделяется природным и синтетическим алюмосиликатам [1–6]. Эти соединения характеризуются механической, химической и радиационной стойкостью при доступности и невысокой стоимости материалов, используемых для их синтеза [7].

В работе [8] аморфные алюмосиликаты были использованы в качестве адсорбентов для ионов цезия, кобальта, никеля с максимальной сорбционной емкостью 53.0, 18.8 и 21.2 мг/г соответственно. Алюмосиликатный гель с удельной поверхностью 271 м<sup>2</sup>/г синтезировали, смешивая раствор силиката натрия и раствор сульфата алюминия при соотношении Si/Al, равном 3. Растворы смешивали при непрерывном перемешивании, конечный pH раствора был отрегулирован до 8. Реакцию проводили при 40°C до стабилизации pH. Синтезированный алюмосиликатный гель отфильтровывали, промывали и высушивали при 90°C в течение 24 ч в вакуумной печи. Синтезированный алюмо-

силикат продемонстрировал отличную адсорбционную и иммобилизационную эффективность при холодном спекании (200°C).

Из щелочного гидролизата рисовой соломы синтезирован наноструктурированный рентгеноаморфный алюмосиликат натрия с удельной поверхностью 364 м<sup>2</sup>/г. Изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам Cs<sup>+</sup> при сорбции из растворов различного солевого состава (морской воды и растворов на основе нитратов). Найдено, что степень извлечения ионов Cs<sup>+</sup> из растворов без солевого фона достигает 96.2%, а из морской воды – не превышает 25.7%. Максимальная сорбционная емкость  $q_{\max}$  при сорбции ионов Cs<sup>+</sup> из растворов без солевого фона и из морской воды составляет 1.2 и 0.16 ммоль/г (159.6 и 21.3 мг/г) соответственно. Установлено, что высокие значения коэффициента распределения наблюдаются при сорбции цезия из растворов без солевого фона при всех соотношениях твердой и жидкой фаз. При сорбции ионов Cs<sup>+</sup> из 0.01 М растворов нитратов наибольшие степени извлечения ионов Cs<sup>+</sup> наблюдаются для раствора NaNO<sub>3</sub> [9].

В работе [10] авторами осуществлен гидротермальный синтез цеолита типа NaY путем контакти-

рования сульфата алюминия с раствором жидкого стекла и автоклавной обработки реакционной смеси в течение 6 ч в интервале температур 110–180°C. На основе цеолита NaY методом искрового плазменного спекания с целью иммобилизации цезия были получены твердотельные матрицы со структурой фожазита, содержащие 26.1 мас. % цезия, характеризующиеся высокими значениями прочности на сжатие (до 132.9 МПа) и микротвердости по Виккерсу  $HV \sim 698$  (6.845 ГПа), вязкостью разрушения ( $K_{Ic}$ )  $\sim 1.26$  МПа м<sup>1/2</sup>, высокой термической стабильностью до 1300°C. Керамика CsAlSiO<sub>4</sub> характеризуется высокой гидролитической стабильностью (скорость выщелачивания  $2.33 \times 10^{-8}$  г/(см<sup>2</sup> сут), коэффициент диффузии цезия  $D = 1.41 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с).

С учетом вышеуказанных результатов в работах [11, 12] проведены предварительные исследования закономерностей синтеза ряда алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al.

Целью данной работы является синтез ряда наноструктурированных алюмосиликатов натрия и исследование их состава, морфологии, термического поведения и сорбционных свойств по отношению к ионам Cs<sup>+</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез алюмосиликатов натрия.** В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями Si/Al использовали следующие реагенты: AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O квалификации “ч.”, ГОСТ 2463-80; кислота кремниевая водная SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, ГОСТ 4214-78; NaOH квалификации “ч.д.а.”.

Образцы алюмосиликатного состава Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2k</sub>O<sub>2(2k+2)</sub>·nH<sub>2</sub>O ( $k = 1-5$ ) синтезировали путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем  $M = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  и последующего смешения полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получить алюмосиликаты с заданным значением  $k = \text{Si}/\text{Al}$  и конечным значением pH раствора, равным 7 [13].

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

**Опыты по сорбции ионов Cs<sup>+</sup>** проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Cs<sup>+</sup> от 20 до 3500 мг/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч.

**Методы анализа.** Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK<sub>α</sub>-излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Термический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы MOM (точность определения температуры ±5°C), при отжиге образцов до 900°C со скоростью после подъема температуры 5°C/мин в открытом платиновом тигле на воздухе. Содержание кристаллизационной воды рассчитывали путем вычисления суммарной потери массы (по кривой ТГ, %), сопровождающейся первым эндотермическим эффектом на кривой ДТА, дальнейшего вычисления соответствующего количества воды и нормирования его к молярной массе образцов.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом. Определение удельной поверхности, объема пор, распределения пор по диаметрам образцов алюмосиликатов натрия проводили с помощью анализатора удельной поверхности Autosorb-iQ (Quantachrome, США).

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнено на электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA 55 Plus (Германия), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) Oxford X-Max 80 (Великобритания).

Содержание ионов Cs<sup>+</sup> в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Shimadzu AA-6800 (Япония) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составлял 0.1 мкг/мл.

Сорбционную емкость ( $A$ , мг/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}})}{m} V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов Cs<sup>+</sup> в растворе, мг/л;  $C_{\text{р}}$  – равновесная концентрация ионов Cs<sup>+</sup> в растворе, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика продуктов синтеза.** На рис. 1 представлены рентгенограммы, а в табл. 1 – данные по заданному и фактическому соотношению Si/Al, плотности и удельной поверхности полученных образцов. Как видно из рис. 1, все полученные сорбенты являются рентгеноаморфными, на рентгенограммах пики Брэгговской дифракции отсутствуют, что говорит о крайне малом размере кристаллитов.

Как видно из табл. 1, фактические соотношения Si/Al, измеренные энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом, в пределах погреш-

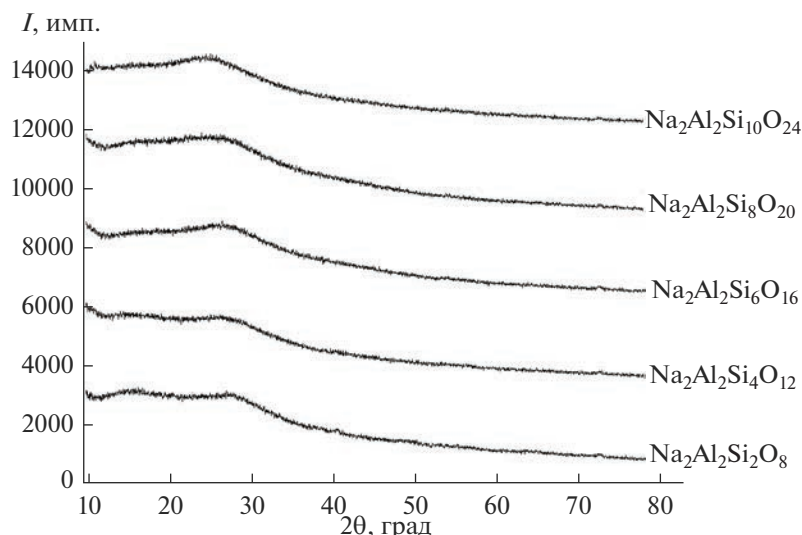


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированного ряда алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al, равным 1–5.

ности измерения совпадают с заданными при синтезе. В целом, по ряду образцов измеренное значение плотности  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) снижается с увеличением отношения Si/Al за счет увеличения дисперсности материала и его пористости, сопровождающегося ростом удельной поверхности (рис. 2).

Изотермы низкотемпературной газовой адсорбции–десорбции, значения площади удельной поверхности  $S_{БЭТ}$  и распределение пор по размерам, полученные методом DFT, представлены на рис. 2. Изотермы адсорбции азота относятся к IV типу по классификации IUPAC, характерному для мезопористых сорбентов. Как видно из полученных методом DFT распределений пор по размерам, пористая структура образцов  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  в основном образована мезопорами с диаметром  $d_n \approx 4\text{--}7$  нм, а также макропорами различных диаметров.

Для образцов  $\text{Si/Al} \geq 3$  ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$  и  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ ) в распределении пор по размерам появляются микропоры с  $d_n \approx 1.3$  нм, а доля макропор уменьшается. Также по мере увеличения соотношения Si/Al уменьшается размер мезопор, для образца  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$  мезопоры имеют диаметр  $d_n \approx 3.8$  нм. При увеличении Si/Al от 1 ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) до 5 ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ ) площадь удель-

ной поверхности  $S_{БЭТ}$  значительно возрастает (в 3.5 раза). Наибольшей  $S_{БЭТ} = 300.6$  м<sup>2</sup>/г обладает образец  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$  с соотношением Si/Al = 5. Таким образом, при увеличении отношения кремния к алюминию увеличивается общая дисперсность, уменьшается размер пор, что сопровождается значительным ростом площади удельной поверхности.

На кривых термического анализа образцов (рис. 3) в диапазоне температур 20–500°С наблюдается потеря массы в пределах 21–30%, обусловленная удалением промывной, адсорбционной и кристаллизационной воды, которая сопровождается уширенным эндоэффектом на кривой ДТА. Других термоэффектов не наблюдается.

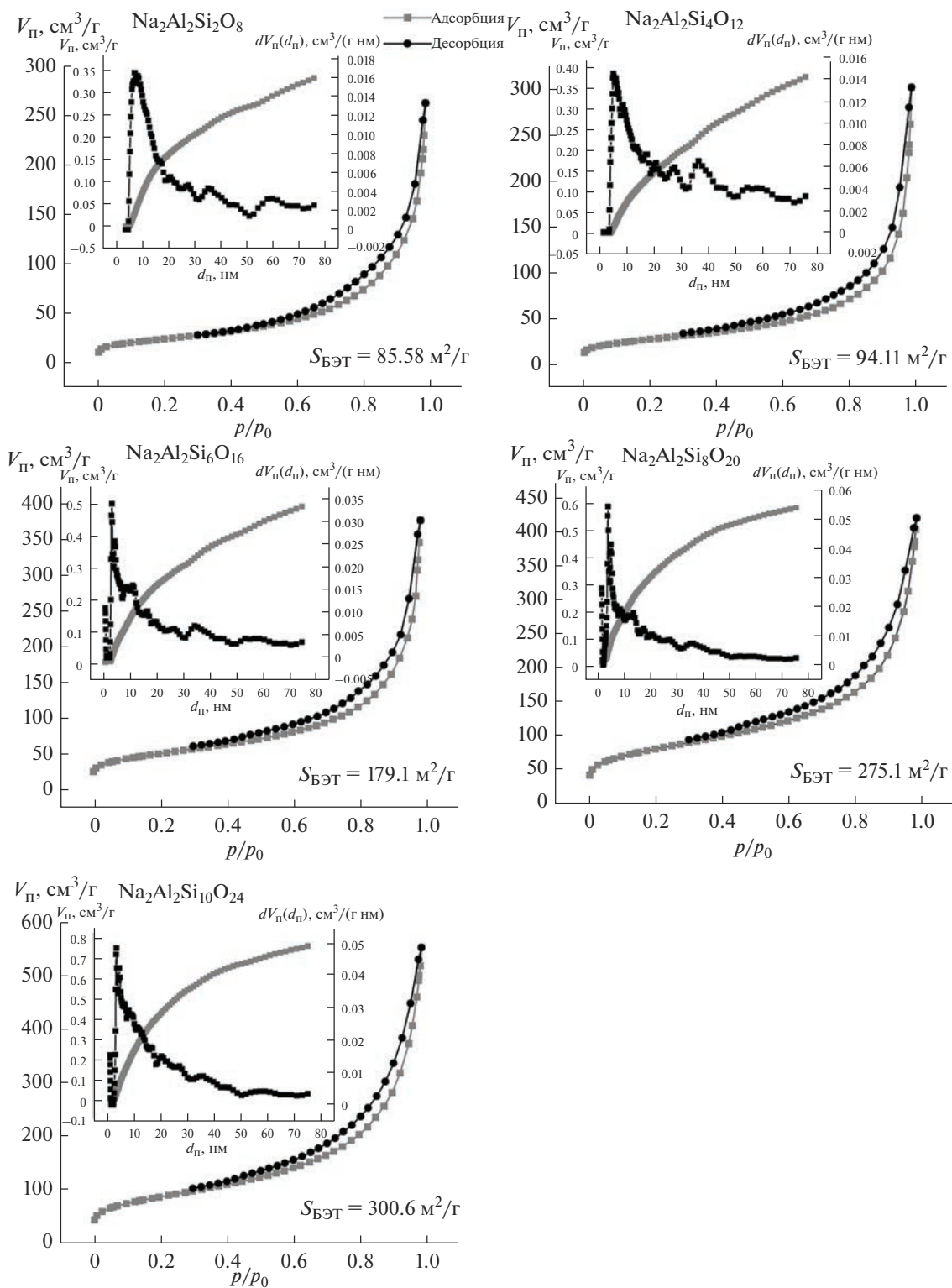
Данные по содержанию кристаллизационной воды и брутто-формулы соединений, полученные с учетом элементного и термогравиметрического анализа, приведены в табл. 2.

РЭМ-изображения поверхности полученных образцов с минимальным и максимальным соотношением Si/Al, а также карты распределения элементов, построенные по данным ЭДА, представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, образцы состоят из наноразмерных кристаллических зерен глобулярной

Таблица 1. Элементный состав, плотность и удельная поверхность алюмосиликатов натрия

Предполагаемая формула	Заданное соотношение Si/Al	Фактическое соотношение Si/Al	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1.0	1.1	2.84	85.58
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	2.0	2.0	2.34	94.11
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	3.0	2.8	2.23	179.1
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	4.0	3.9	2.71	275.1
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	5.0	5.19	2.39	300.6



**Рис. 2.** Изотермы низкотемпературной газовой адсорбции–десорбции и распределение пор по размерам, полученные методом DFT.

формы. Карты распределения элементов, полученные методом ЭДА, говорят об однородном химическом составе полученных материалов, поскольку

кислород, натрий, алюминий и кремний равномерно распределены по всей поверхности сорбента. Поверхность материала имеет пористое строе-

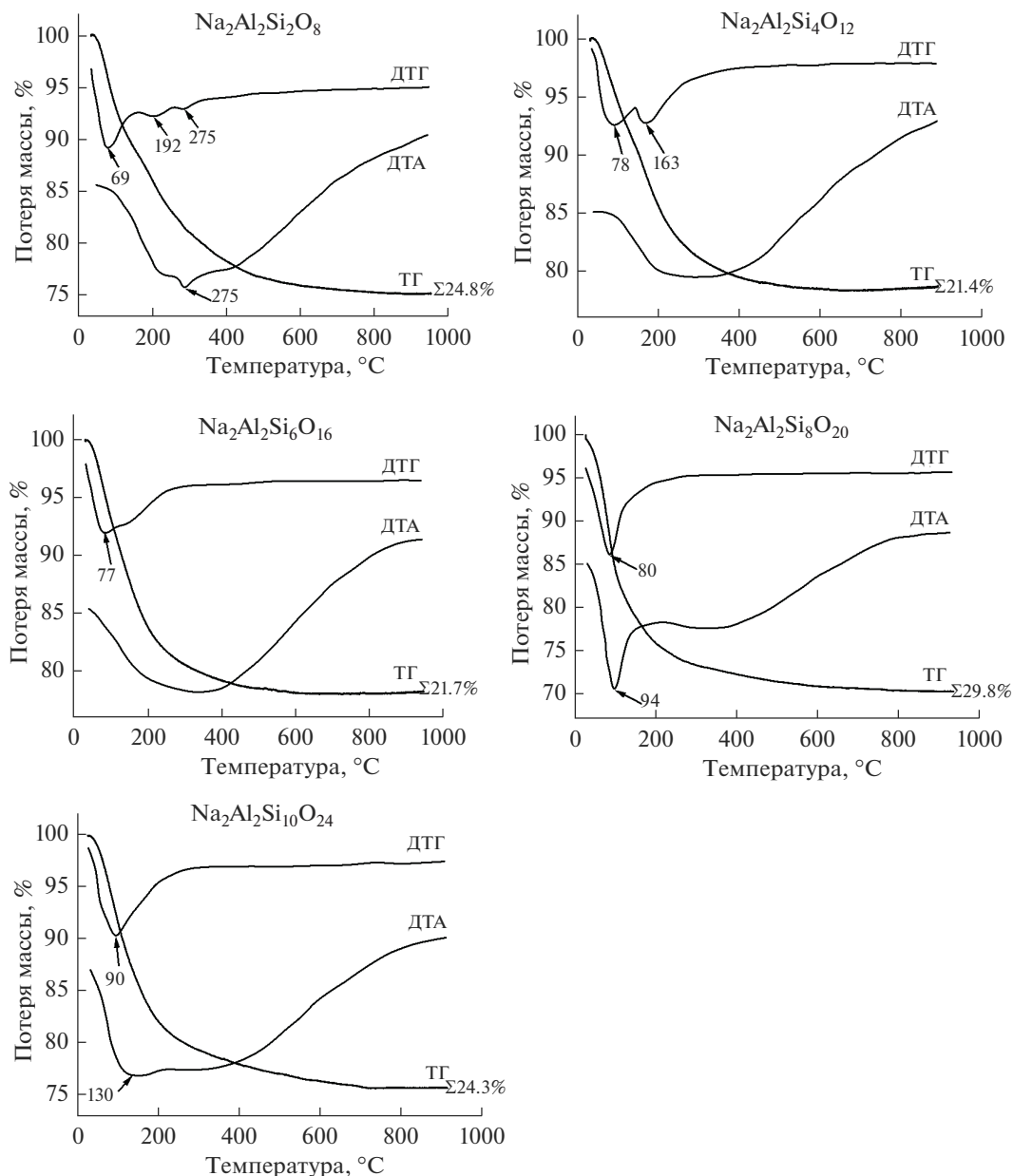


Рис. 3. Результаты термического анализа образцов алюмосиликатов натрия.

ние, что подтверждается характерной формой изотерм низкотемпературной адсорбции азота (рис. 2). На РЭМ-изображении поверхности сорбента с  $\text{Si}/\text{Al} = 1$  ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), полученном с большим увеличением (рис. 4б), видно наличие макропор ( $d_p > 50$  нм), а также мезопор ( $d_p$  от 2 до 50 нм), что также подтверждается распределениями пор по размерам, полученными методом DFT (рис. 2). При увеличении соотношения до  $\text{Si}/\text{Al} = 5$  ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$ ) на РЭМ-изображении (рис. 4г) наблюдается уменьшение размеров частиц, увеличение общей дисперсности, а также уменьшение количества макропор, что коррели-

рует с изменением распределения пор по размерам (рис. 2) и с ростом удельной поверхности.

#### Сорбционные свойства алюмосиликатов натрия.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  из водных растворов хлорида цезия без солевого фона в статических условиях. Для оценки сорбционных свойств полученные изотермы анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

В табл. 3 приведены соответствующие параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. На основании высоких значений коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) и соответствия рассчитанных и экспериментальных значений сорбционной емкости

**Таблица 2.** Содержание кристаллизационной воды и брутто-формулы алюмосиликатов натрия

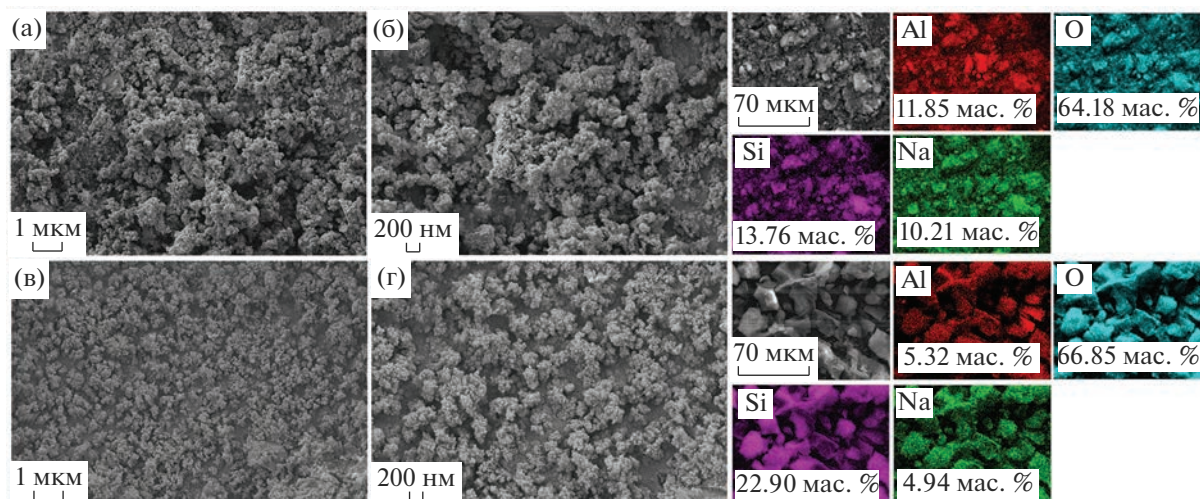
Предполагаемая формула	H <sub>2</sub> O <sub>кр</sub> , моли	Брутто-формула	Содержание, мас. %		
			Na	Al	Si
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.5	Na <sub>0.7</sub> H <sub>2.1</sub> Al <sub>1.4</sub> Si <sub>1.6</sub> O <sub>6.7</sub>	16.23	38.71	44.99
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	2.6	Na <sub>1.2</sub> H <sub>3.0</sub> Al <sub>2.2</sub> Si <sub>4.2</sub> O <sub>13.8</sub>	13.46	28.51	57.90
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	2.2	Na <sub>0.8</sub> H <sub>3.0</sub> Al <sub>1.8</sub> Si <sub>4.8</sub> O <sub>14.2</sub>	8.74	23.25	67.92
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1.7	Na <sub>0.8</sub> H <sub>1.8</sub> Al <sub>1.4</sub> Si <sub>5.2</sub> O <sub>13.8</sub>	9.69	17.71	71.52
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>24</sub>	1.8	Na <sub>0.6</sub> H <sub>0.6</sub> Al <sub>1.2</sub> Si <sub>5.6</sub> O <sub>14.2</sub>	6.76	15.08	77.07

можно сделать вывод, что экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о протекании однородной монослойной сорбции цезия на полученных материалах. Набор экспериментальных данных для образцов Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> и Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>, использованный для построения изотерм адсорбции, содержит малое количество точек в области низких равновесных концентраций C<sub>равн</sub>, что приводит к неточности в определении константы Ленгмюра, характеризующей сродство адсорбат–адсорбент, и большим доверительным интервалам для K<sub>L</sub>. Однако ввиду достаточного количества точек с высокими значениями равновесных концентраций максимальная теоретическая адсорбция q<sub>max</sub> была определена достаточно точно, с низкими значениями доверительных интервалов (табл. 3), при этом прогнозируемая по уравнению Ленгмюра кривая хорошо соответствует экспериментальному диапазону значений (для образца Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> возможно занижение сорбционной емкости по уравнению Ленгмюра в сравнении с экспериментальными показателями).

Максимальная теоретическая емкость, определенная по уравнению Ленгмюра (q<sub>max</sub>, мг/г), значительно возрастает (в 2.5 раза) при увели-

чении соотношения Si/Al от 1 (для Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) до 5 (для Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>), что может быть объяснено увеличением площади удельной поверхности (рис. 2, табл. 1). Однако наибольшим значением максимальной теоретической емкости q<sub>max</sub> = 328.175 ± ± 30.350 мг/г обладает соединение с соотношением Si/Al = 2 (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Как видно из рис. 2, характер распределения пор по размерам для данного соединения отличается от остальных алюмосиликатов увеличением объема мезопор с d<sub>п</sub> = 36 нм и d<sub>п</sub> = 27 нм, не сопровождающимся значительным увеличением площади удельной поверхности. Мезопористая структура данного материала благоприятствует протеканию адсорбции ионов Cs<sup>+</sup>, в то время как для образцов с большими соотношениями Si/Al увеличение площади удельной поверхности происходит в основном за счет микропор и мезопор с меньшим диаметром, ввиду чего часть сорбционно-обменных центров оказывается недоступной при протекании адсорбции в статических условиях в водном растворе за счет процессов пептизации, агломерации и других изменений дисперсных характеристик.

**Сравнение сорбционных характеристик алюмосиликатов натрия с другими сорбентами.** Для оцен-



**Рис. 4.** РЭМ-снимки поверхности и карты распределения элементов, полученные методом ЭДС: а и б – Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, в и г – Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>.

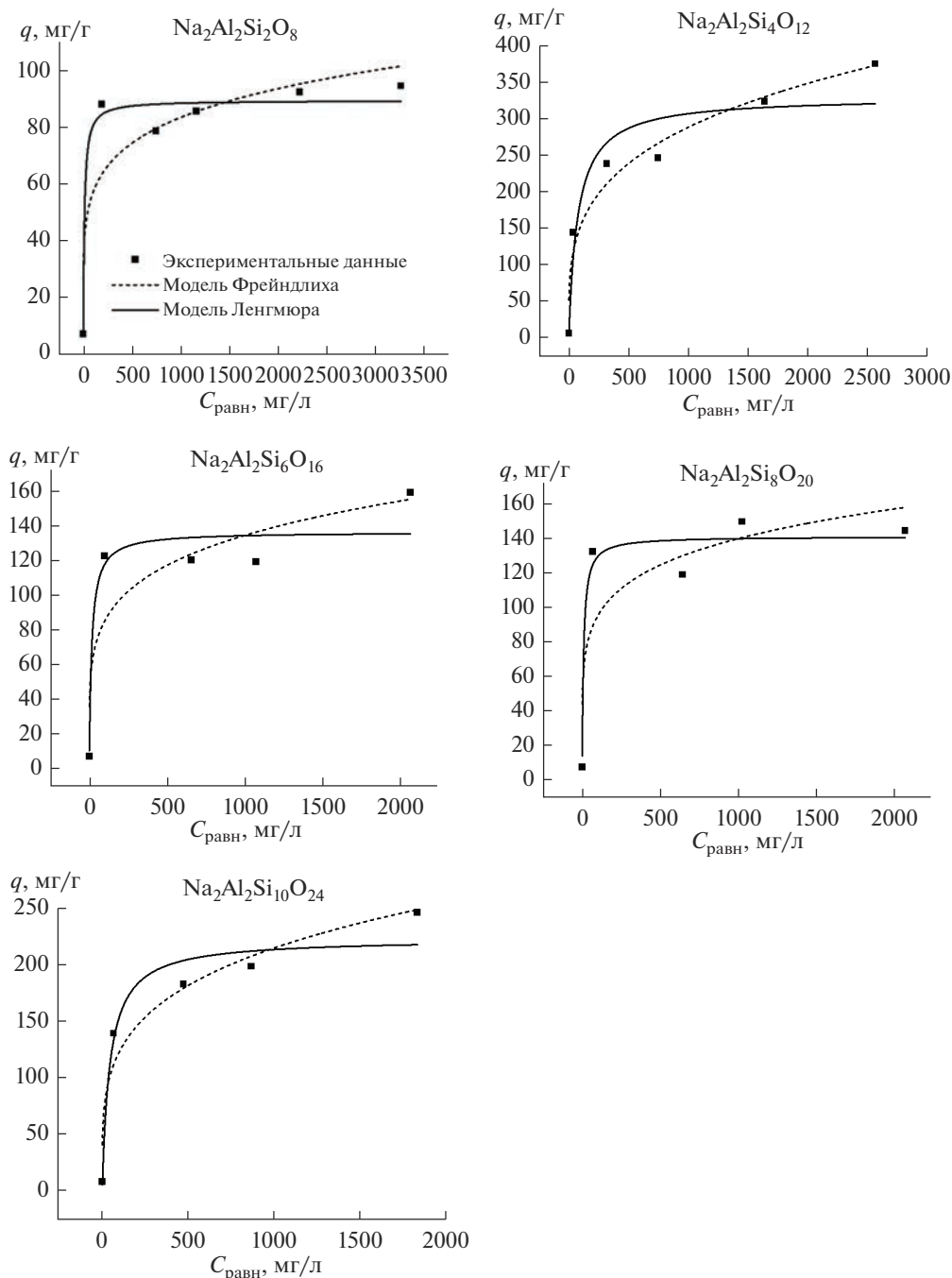


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  алюмосиликатами натрия, построенные на основе аппроксимированных экспериментальных значений с использованием уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Таблица 3. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Соединение	$K_F, (\text{мг/г})(\text{л/мг})^{1/n}$	$n$	$R^2$	$q_{\text{max}}, \text{мг/г}$	$K_L, \text{л/мг}$	$R^2$
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$26.46977 \pm 12.29947$	$0.16597 \pm 0.06437$	0.81004	$89.3408 \pm 3.10869$	$0.08887 \pm 0.06997$	0.97229
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	$43.76531 \pm 14.22662$	$0.27226 \pm 0.04563$	0.9554	$328.17512 \pm 30.35047$	$0.01342 \pm 0.00796$	0.91171
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	$34.00421 \pm 20.62414$	$0.19868 \pm 0.08873$	0.80747	$136.07582 \pm 11.53582$	$0.06329 \pm 0.07353$	0.92464
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	$43.86544 \pm 25.52797$	$0.1671 \pm 0.08628$	0.74383	$140.36043 \pm 8.36112$	$0.11122 \pm 0.09384$	0.9555
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	$39.9157 \pm 15.33035$	$0.24253 \pm 0.05686$	0.94094	$221.09273 \pm 16.25821$	$0.02239 \pm 0.01109$	0.95453

**Таблица 4.** Сравнительный анализ сорбционных характеристик перспективных материалов

Сорбент	Описание материала	$q_{\max}$ , мг/г	Источник
@CuГЦФ/П	Пектин, модифицированный гексацианоферратом(II) меди	143.6	[14]
БЛ-СДГ	Слоистый двойной гидроксид, модифицированный берлинской лазурью	32	[15]
ПСФ–Na <sub>2,1</sub> Ni <sub>0,05</sub> Sn <sub>2,95</sub> S <sub>7</sub>	Композит на основе полисульфона и сульфида олова–никеля	436.72	[16]
NaY-цеолит	Алюмосиликат структурного типа NaY, полученный гидротермально	305	[10]
АК/ГР–СДС	Композитный материал на основе альгината кальция, графена и додецилсульфата натрия	144.30	[17]
NaFeTiO	Титанат железа–натрия	127	[18]
Амберлит IR 120	Ионообменная смола	62.11	[19]
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Аморфный алюмосиликат калия	491.73	[20]
NaY–цеолит/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Магнитный композит на основе алюмосиликата NaY и Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	222.6	[21]
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2k</sub> O <sub>2(2k+2)</sub> ·nH <sub>2</sub> O (k = 1–5)	Нанодисперсные алюмосиликаты натрия	89.3–328.2	Данная работа

ки перспектив применения полученных материалов в качестве сорбентов для удаления цезия из жидких сред авторами проведен сравнительный анализ по величине сорбционной емкости с другими материалами. Результаты сравнения представлены в табл. 4. Видно, что полученные образцы наноструктурированных алюмосиликатов натрия обладают высокой сорбционной обменной емкостью  $q_{\max}$ , достигающей 328.18 мг/г (для образца с соотношением Si/Al = 2) и в ряде случаев превышающей значения для материалов, рекомендуемых для очистки жидких сред от Cs<sup>+</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В многокомпонентной системе NaOH–AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O синтезирован и изучен ряд наноструктурированных алюмосиликатов натрия с соотношением Si/Al от 1 до 5. Установлено, что полученные соединения рентгеноаморфны, имеют плотность 2.23–2.84 г/см<sup>3</sup>, величину удельной поверхности от 85.8 до 300.6 м<sup>2</sup>/г, которая повышается с увеличением соотношения Si/Al. Определены элементный состав, морфология и термическое поведение синтезированных соединений.

Исследован процесс сорбции ионов Cs<sup>+</sup> исследуемыми соединениями в статических условиях из водных растворов хлорида цезия без солевого фона. Полученные экспериментальные данные достоверно описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о протекании однородной монослойной сорбции цезия на полученных материалах.

Установлено, что значение максимальной сорбционной емкости исследуемых соединений значительно возрастает (в 2.5 раза) при увеличении соотношения Si/Al. Однако наибольшим значением максимальной теоретической емко-

сти  $q_{\max} = 328.175 \pm 30.350$  мг/г обладает соединение с соотношением Si/Al = 2 (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>).

Полученные значения сорбционной емкости синтетических алюмосиликатов натрия (89.3–328.2 мг/г) в ряде случаев превышают данные для материалов, рекомендуемых для очистки жидких сред от Cs<sup>+</sup>, что открывает перспективу их применения для очистки водных растворов от ионов Cs<sup>+</sup> и в качестве основы для получения твердотельных матриц для иммобилизации долгоживущих радионуклидов цезия.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № FZNS 2023-0003, тема “Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных материалов, адаптивных для ядерных и радиационных технологий”.

Элементный, термический и рентгенофазовый анализы выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № 0205-2021-0002, тема 2, раздел 3 на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН (Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция “Адсорбционные явления”) – 23-03-460-07).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантакоев В.О. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 80–89. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>



2. *Abdollahi T., Towfighi J., Rezaei-Vahidian H.* Sorption of Cesium and Strontium Ions by Natural Zeolite and Management of Produced Secondary Waste // *Environ. Technol. Innovation*. 2020. V. 17. P. 100592. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100592>
3. *Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V.* Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite, and Diatomite // *Minerals*. 2019. V. 9. № 625. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
4. *Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M.* Cesium Sorption Reversibility and Kinetics on Illite, Montmorillonite, and Kaolinite // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 610–611. P. 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>
5. *Kouznetsova T., Ivanets A., Prozorovich V., Hosseini-Bandegharai A., Nguyen Tran H., Srivastava V., Sillanpää M.* Sorption and Mechanism Studies of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  Ions on Mesoporous Aluminosilicates/Zeolite Composite Sorbents // *Water Sci. Technol.* 2020. V. 82. P. 984–997. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.407>
6. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulyaeva I.O., Semenishchev V.S., Afonin Yu.D.* Sorption of Cesium Radionuclides from Aqueous Solutions onto Natural and Modified Aluminosilicates // *Radiochemistry*. 2015. V. 57. P. 522–529. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050124>
7. *Шилина А.С., Милинчук В.К., Ананьева О.А.* Извлечение радионуклидов из водных сред новым высоко термостойким алюмосиликатным сорбентом // *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2011. № 3. С. 92–99.
8. *Sujeong Lee, Muhmood ul Hassan, Ho Jin Ryu.* Dual Functional Amorphous Aluminosilicate Sorbents for Removing and Cold-Immobilizing Cesium/Cobalt/Nickel-Ions // *Sustainable Mater. Technol.* 2021. V. 30. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00356>
9. *Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А., Азарова Ю.А.* Синтез из соломы риса и сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата натрия // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 3. С. 336–342. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030163>
10. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Nepomnyushchaya V.A., Ivanets A.I., Belov A.A., Dran'kov A.N., Yarusova S.B., Buravlev I.Yu., Tarabanova A.E., Fedorets A.N., Azon S.A., Kornakova Z.E., Budnitskiy S.Yu., Tananaev I.G., Shi Yun, Xiong Yifei, Wang Haibo* Hydrothermal Synthesis and Spark Plasma Sintering of NaY Zeolite as Solid-State Matrices for Cesium-137 Immobilization // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. P. 3004–3014. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.007>
11. *Деркаченко П.П., Ярусова С.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Иванов Н.П., Гордиенко П.С.* Исследование закономерностей синтеза алюмосиликатов натрия с различным соотношением Si/Al // *Наука, меняющая жизнь: сб. матер. Национального научного форума магистрантов, аспирантов и молодых ученых (г. Владивосток, 25 мая 2022 г.)*. Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2022. С.145–151.
12. *Ярусова С.Б., Нехлюдова Е.А., Деркаченко П.П., Гордиенко П.С., Шичалин О.О., Шлык Д.Х.* Синтез и исследование сорбционных свойств алюмосиликатов натрия // *Современные проблемы экологии: докл. XXVIII всерос. науч.-практ. конференции*. Тула: Инновационные технологии, 2022. С. 83–86.
13. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Слободюк А.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Курявый В.Г., Полякова Н.В., Пароткина Ю.А.* Синтез алюмосиликатов кальция из наноструктурированных синтетических цеолитов Na-формы и исследование их сорбционных свойств // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258–1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090042>
14. *Bok-Badura J., Kazek-Kesik A., Karon K., Jakóbi-Kolon A.* Highly Efficient Copper Hexacyanoferrate-Embedded Pectin Sorbent for Radioactive Cesium Ions Removal // *Water Resour. Ind.* 2022. V. 28. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100190>
15. *Kim J., Kang J., Um W.* Simultaneous Removal of Cesium and Iodate Using Prussian Blue Functionalized CoCr Layered Double Hydroxide (PB-LDH) // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 3. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107477>
16. *Liu C., Li Y., Liu Q., Liu J., Guo Y., Yu X., Xie Y., Deng T.* Highly Selective and Easily Regenerated Porous Fibrous Composite of PSF- $\text{Na}_{2.1}\text{Ni}_{0.05}\text{Sn}_{2.95}\text{S}_7$  for the Sustainable Removal of Cesium from Wastewater // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129188>
17. *El-Naggar M.R., El-Sherif E.A., Maree R.M., Mekhamer H.S.* Batch and Fixed Bed Column Investigations of the Sorptive Removal of Cesium Ions from Aqueous Solutions Using Modified Graphene-Alginate Nanocompositebeads // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2021. V. 14. P. 146–158. <https://doi.org/10.1080/16878507.2021.1888242>
18. *Amesh P., Venkatesan K.A., Suneesh A.S., Maheswari U.* Tuning the Ion Exchange Behavior of Cesium and Strontium on Sodium Iron Titanate // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 267. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118678>
19. *Kim T.Y., An S.S., Shim W.G., Lee J.W., Cho S.Y., Kim J.H.* Adsorption and Energetic Heterogeneity Properties of Cesium Ions on Ion Exchange Resin // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 27. P. 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.043>
20. *Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A., Azon S.A., Buravlev I.Y., Golub A.V., Mayorov V.Y., Gerasimenko A.V., Papynov E.K., Ivanets A.I., Buravleva A.A., Merkulov E.B., Nepomnyushchaya V.A., Kapustina O.V., Gordienko P.S.* Synthesis of Amorphous  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  for Cesium Radionuclide Immobilization into Solid Matrices Using Spark Plasma Sintering Technique // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 3808–3817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164>
21. *Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E., Nomerovskii A., Mayorov V., Pechnikov V., Ivanets A., Buravlev I., Yarusova S., Zavjalov A., Ognev A., Balybina V., Lembikov A., Tananaev I., Shapkin N.* Hydrothermal Synthesis, Structure and Sorption Performance to Cesium and Strontium Ions of Nanostructured Magnetic Zeolite Composites // *Nucl. Eng. Technol.* 2022. V. 54. P. 1991–2003. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.12.010>