

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 544.723.212

СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НА КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ
НАНОТРУБКАХ, ДОПИРОВАННЫХ МАГНИЕМ

© 2024 г. Беспрозванных Н. В., Ершов Д. С.*, Морозов Н. А., Куриленко Л. Н.,
Кучаева С. К., Синельщикова О. Ю.

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

**e-mail: ershov.d.s@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2023

Исследовано взаимодействие водного раствора нитрата стронция с допированными магнием калий-титанатными нанотрубками, синтезированными методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. Установлено, что после 2 ч выдержки в растворе при комнатной температуре наибольшую сорбционную емкость проявил состав с замещением 10 ат.% титана магнием. Полученные результаты показывают перспективность использования допированных магнием калий-титанатных нанотрубок в качестве адсорбентов ионов стронция из водных растворов.

Ключевые слова: титанаты калия, нанотрубки, допирование магнием, сорбция ионов стронция

DOI: 10.31857/S0132665124010123, **EDN:** SHOOFА

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сточные воды, а также отработанное ядерное топливо являются основным источником различных высокотоксичных загрязнителей воды, в том числе ионных примесей тяжелых металлов. Эти ионы могут проникать и накапливаться на разных уровнях пищевой цепи, они не поддаются биологическому разложению и наносят существенный ущерб и живым организмам, и окружающей среде [1]. Сорбционные технологии доказали свою эффективность в борьбе за снижение содержания радионуклидов в сточных водах. А прогресс в разработке и получении наноструктурированных неорганических материалов вызвал растущий интерес научной общественности в связи с возможностью улучшения характеристик стерического удерживания при сочетании таких функциональных возможностей, как ионообменная способность, структурная гибкость, а также склонность к специфическому взаимодействию с катионами целевых металлов [2]. Слоистые титанаты щелочных металлов уже несколько десятков лет демонстрируют большой потенциал для использования в качестве адсорбентов и ионообменников для удаления нежелательных катионов и/или анионов металлов. Так, силико-титанаты, наноразмерные титанатные композиты и титанаты щелочных металлов обладают особой селективностью по отношению к катионам свинца, ртути, кадмия, меди, никеля и дихромат-анионам [3–8], а титанат натрия еще и эффективен для выделения и фиксации изотопов стронция из жидких

радиоактивных отходов [9]. Следует отметить, что стронций-90 (^{90}Sr) является одним из наиболее распространенных радионуклидов из-за своей сложности и длительного периода полураспада [10]. Авторы [11] говорят об особой необходимости извлекать ^{90}Sr из сточных вод, поскольку он очень радиотоксичен, а его химическое сходство с кальцием способствует легкому присоединению к костям и костному мозгу. В вышеуказанной работе было показано, что материал из титаната бария является эффективным адсорбентом для извлечения стронция из морской воды, он обладает высокой емкостью и селективностью по стронцию с коэффициентом распределения $K_d = 863$ мл/г, что в шесть раз выше, чем у титаната натрия, разновидности которого использовали ранее [9, 12]. Таким образом, поиск новых, наиболее эффективных адсорбентов, предназначенных для извлечения ионов стронция, среди слоистых титанатов щелочных металлов — весьма актуальная задача.

Данная работа является логичным продолжением [13], где было установлено преимущество допированных магнием калий-титанатных нанотрубок в реакции извлечения ионов стронция из водного раствора. Цель настоящего исследования: синтез нанотрубок на основе полититанатов калия $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ с добавлением MgO методом соосаждения соответствующих гидроксидов с последующей гидротермальной обработкой полученного осадка, а также более подробное изучение влияния их состава на сорбционные характеристики по отношению к ионам Sr^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наноразмерные порошки титанатов калия с замещением 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 ат.% титана магнием.

В качестве исходных реактивов использовали: TiCl_4 (ос.ч., «12–3»), MgNO_3 и KOH (х.ч.), NH_4OH (ос.ч., «23–5»). Тетрахлорид титана (TiCl_4) смешивали с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:5 при охлаждении в кристаллизаторе, заполненном льдом, при постоянном перемешивании. Полученную смесь помещали в холодильник до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (около 12 ч).

Концентрацию оксида титана в конечном растворе определяли весовым методом, для чего aliquоту осаждали сильно разбавленным раствором NH_4OH и полученный осадок прокаливали при 1000°C в фарфоровых тиглях. Раствор нитрата магния готовили растворением сухого нитрата магния в дистиллированной воде.

Необходимое по стехиометрии количество титансодержащего раствора смешивали с заранее приготовленным раствором нитрата магния. Соосаждение гидроксидов проводили сильно разбавленным раствором аммиака при $\text{pH} \sim 9$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с AgNO_3), а затем высушивали при 80°C .

Далее осадок смешивали с 10 М раствором KOH на магнитной мешалке в течение 1 ч. Готовую суспензию помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем (заполнение составляло 80% от максимального объема) и затем нагревали до 180°C в течение 24 ч.

Продукты реакции отмывали дистиллированной водой от остатков непрореагировавшего KOH до отрицательной реакции на фенолфталеин и высушивали при температуре 100°C .

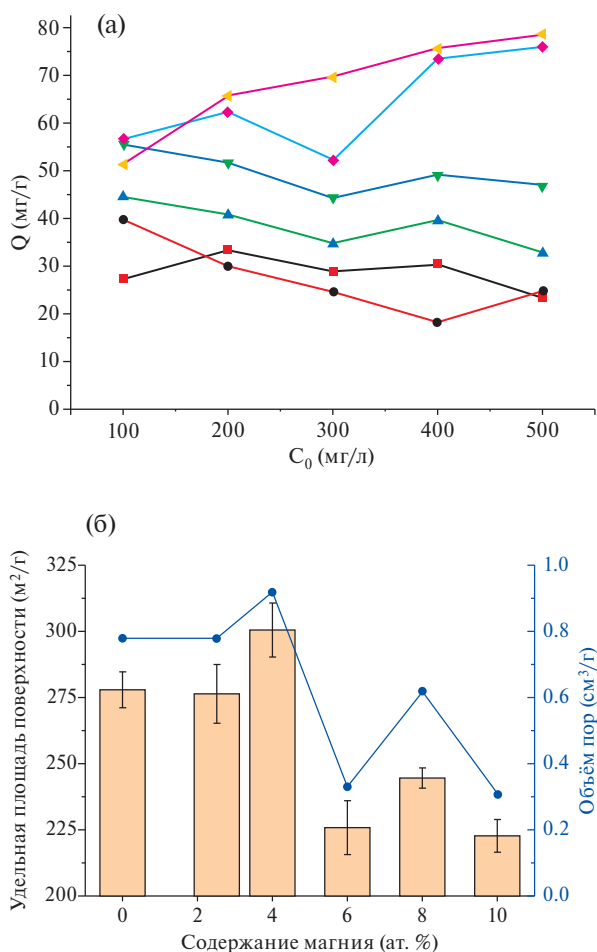


Рис. 1. (а) — часть изотерм сорбции ионов стронция; (б) — удельная площадь поверхности и размер пор в зависимости от количества замещенного титана.

Для проведения эксперимента по сорбции ионов стронция были отобраны 6 проб полученных ранее составов массой 20 мг с замещением титана магнием от 0 до 10 ат.%. Далее данные композиции будут обозначаться как 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 (в соответствии с рассчитанным процентным содержанием магния). К отобранным образцам приливали 20 мл водного раствора нитрата стронция с концентрациями 100, 200, 300, 400 и 500 мг/л в пересчете на ионы стронция. Полученные растворы подвергали постоянному перемешиванию в течение двух часов для достижения сорбционного равновесия. Затем образец фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов стронция в водном растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре iCE3000. Определение содержания Sr^{2+} производили в пламени ацетилен — воздух в стехиометрическом соотношении газов (t пламени = $2200^\circ C$). Абсорбционная длина волны для стронция равна 460.7 нм. Погрешность измерений для использованных концентраций раствора составляет до 1%.

Таблица 1. Химический состав образцов по данным микрорентгеноспектрального анализа

Образец	Ti (ат.%)	Mg (ат.%)	K (ат.%)	O (ат.%)
0	28.9±0.1	0.0±0.0	8.9±0.1	62.3±0.1
2.5	28.6±0.2	0.6±0.2	8.5±0.3	62.2±0.1
4	28.4±0.2	1.0±0.2	8.6±0.1	62.0±0.1
6	29.1±0.2	2.0±0.1	5.7±0.2	63.3±0.1
8	29.1±0.2	2.6±0.3	5.0±0.1	63.3±0.1
10	28.9±0.1	3.3±0.1	4.2±0.2	63.6±0.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенных измерений были построены изотермы сорбции в диапазоне исходных концентраций 100–500 мг/г, которые представлены на рис. 1, а.

Как видно из полученных данных, в составах 8 и 10 сорбционная емкость с увеличением содержания ионов стронция в растворе возрастает. При этом стоит отметить, что не наблюдается корреляции с удельной площадью поверхности или размером пор для исследуемых частиц, о чем сообщалось в литературе ранее [14] (рис. 1, б). Наблюдаемый эффект, возможно, связан с тем, что согласно химическому составу, определенному микрорентгеноспектральным анализом (табл. 1), при увеличении содержания магния происходит снижение концентрации калия в нанотрубках. Такое изменение может быть связано с замещением магнием не только позиций титана, образующих каркас нанотрубок, но и частично позиций калия в межслоевом пространстве, что изменяет его размеры.

Атомный радиус калия больше, чем у магния, поэтому больше внутреннего пространства высвобождается для встраивания ионов стронция внутрь трубок. Наибольшая сорбционная емкость ионов стронция составила 78.83 мг/г для состава 10. Однако эти данные носят предварительный характер, т.к. необходимо определить величину сорбционной емкости как при больших, так и при меньших концентрациях раствора, содержащего Sr^{2+} , а также дополнить значениями при его различных температурах. При этом полученные результаты исследования показали увеличение сорбционной емкости по ионам стронция в сравнении с имеющимися литературными данными для аналогичных структур с 66.72 до 78.82 мг/г [15].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Института химии силикатов РАН (номер 0081-2022-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biswas A., Chandra B.P., Prathibha C. Highly efficient and simultaneous remediation of heavy metal ions (Pb(II), Hg(II), As(V), As(III) and Cr(VI)) from water using Ce intercalated and ceria decorated titanate nanotubes // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 612. P. 155841.

2. *Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J.* Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity — A review // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 344. P. 511–530.
3. *Anthony R.G., Philip C.V.* Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silico-titanates and layered titanates // *Waste Manage.* 1993. V. 13. P. 503–512.
4. *Wang A., Si Y., Yin H., Huo J., Chen J.* Synthesis of Na-, Fe-, and Mg-containing titanate nanocomposites starting from ilmenite and NaOH and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) cations // *Mater. Sci. Eng. B.* 2019. V. 249. P. 114411.
5. *Di Bitonto L., Volpe A., Pagano M., Bagnuolo G., Mascolo G., La Parola V., Di Leo P., Pastore C.* Amorphous boron-doped sodium titanates hydrates: Efficient and reusable adsorbents for the removal of Pb²⁺ from water // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 324. P. 168–177.
6. *Yanlin M., Zhaoping D., Zepeng L., Quanzhi L., Yuhang W., Weisha D.* Adsorption characteristics and mechanism for K₂Ti₄O₉ whiskers removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) cations in wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 106236.
7. *Saleh R., Zaki A.H., Farghali A.A., Taha M., Mahmoud R., El-Ela F.I.A.* Consecutive removal of heavy metals and dyes by a fascinating method using titanate nanotubes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 104726.
8. *Motlochova M., Slovak V., Plizingrova E., Lidin S.* Highly-efficient removal of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) from water by novel lithium, sodium and potassium titanate reusable microrods // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 3694–3704.
9. *Mishra S.P., Srinivasu N.* Ion exchangers in radioactive waste management IV. Radiotracer studies on adsorption of strontium ions over sodium titanate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992. V. 162. № 2. P. 299–305.
10. *Isnard H., Aubert M., Blanchet P.* Determination of ⁹⁰Sr/²³⁸U ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ ⁹⁰Sr/⁹⁰Zr separation in a collision-reaction cell // *Spectrochim. Acta Part B.* 2006. V. 61. P. 150–156.
11. *Guévara C., Hertz A., Brackx E., Barré Y., Grandjean A.* Mechanisms of strontium removal by a Ba-titanate material for the wastewater treatment // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. Iss. 5. P. 4948–4957.
12. *Guan W., Pan J., Ou H., Wang X., Zou X., Hu W., Li C., Wu X.* Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. Iss. 1. P. 215–222.
13. *Sinelshchikova O.Y., Maslennikova T.P., Besprozvannykh N.V., Gatina E.N.* Sorption of Strontium Ions on Potassium-Titanate Nanoparticles of Various Morphology Obtained under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 549–554.
14. *Filipowicz B., Pruszyński M., Krajewski S., Bilewicz A.* Adsorption of ¹³⁷Cs on titanate nanostructures // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 301. P. 889–895.
15. *Kasap S., Piskin S., Tel H.* Titanate nanotubes: preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution // *Radiochim. Acta* 2012. V. 100. № 12. P. 925–929.