

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183+544.58
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-2-167-175>

Поступило в редакцию 04.04.2022
Received 04.04.2022

**Член-корреспондент А. И. Иванец, И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова,
Н. В. Дроздова, А. С. Дикая**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ Zr-Ca-Mg И Ti-Ca-Mg ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Sr(II)

Аннотация. Осуществлен синтез фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg различного состава и изучены их сорбционные свойства по отношению к ионам Sr(II). Исследовано влияние pH водных растворов, а также фоновых электролитов NaCl, CaCl₂, раствора морской воды на сорбционно-селективные свойства фосфатных сорбентов. Изучены изотермы сорбции и кинетические закономерности извлечения ионов Sr(II), проведена математическая обработка экспериментальных данных с использованием различных моделей. Установлено, что наибольшую селективность к ионам Sr(II) проявляют Ti-содержащие сорбенты. Максимальная сорбционная емкость для образца Ti-2 достигает 196,5 мг/г (2,2 ммоль/г). Образцы фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg сохраняют высокую сорбционную емкость в 0,1 М NaCl растворе и в морской воде. Кинетика сорбции для всех сорбентов с высокой степенью достоверности ($R^2 \geq 0,99$) описывается уравнением псевдо-второго порядка, что свидетельствует о химическом взаимодействии при сорбции ионов Sr(II). Исследование фазового состава продуктов сорбции свидетельствует об ионообменном и хемосорбционном механизмах поглощения ионов Sr(II).

Ключевые слова: неорганические сорбенты, фосфаты Zr-Ca-Mg, фосфаты Ti-Ca-Mg, изотермы сорбции, кинетика сорбции, стронций

Для цитирования. Сорбционные свойства фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg по отношению к ионам Sr(II) / А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 2. – С. 167–175. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-2-167-175>

**Corresponding Member Andrei I. Ivanets, Irina L. Shashkova, Nataliya V. Kitikova,
Nataliya V. Drazdova, Anastasiya S. Dzikaya**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

SORPTION PROPERTIES OF Zr-Ca-Mg AND Ti-Ca-Mg PHOSPHATES IN RELATION TO Sr(II) IONS

Abstract. The synthesis of Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates of different composition was carried out and their sorption properties to Sr(II) ions were studied. The effect of pH of aqueous solutions, as well as of background electrolytes NaCl, CaCl₂, the seawater solution on the sorption-selective properties of phosphate sorbents was studied. The sorption isotherms and kinetic regularities of the Sr(II) ion removal were studied, the mathematical modeling of the experimental data using various models was carried out. It was found that Ti-containing sorbents had the greatest selectivity to Sr(II) ions. The maximum sorption capacity for the Ti-2 sample reached 196.5 mg/g (2.2 mmol/g). Samples of Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates had a high sorption capacity in the 0.1 M NaCl solution and in seawater. The sorption kinetics for all sorbents with a high degree of confidence ($R^2 \geq 0.99$) was described by a pseudo-second-order equation, due to the chemical interaction during the Sr(II) ions sorption. The study of the phase composition of sorption products indicated the ion exchange and chemisorption mechanism of the Sr(II) ions sorption.

Keywords: inorganic sorbents, Zr-Ca-Mg phosphates, Ti-Ca-Mg phosphates, sorption isotherms, sorption kinetics, strontium

For citation. Ivanets A. I., Shashkova I. L., Kitikova N. V., Drazdova N. V., Dzikaya A. S. Sorption properties of Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates in relation to Sr(II) ions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2022, vol. 66, no. 2, pp. 167–175 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-2-167-175>

Введение. Стронций широко распространен в природе, встречается в отдельных регионах в виде минералов целестита SrSO₄ и стронцианита SrCO₃, присутствует в водоемах и почве в виде стабильных ионов, обнаруживается также в подземных водах [1]. Соединения стабильного стронция, его природные минералы используются в промышленности при изготовлении люми-

несцентных материалов, труб для рентгеновских установок, стекол для цветных телевизоров, керамики, сверхпроводников и другого и могут попадать в сточные воды этих предприятий [2]. При попадании в организм стронций замещает кальций в костях человека, что приводит к изменению их прочности и возникновению стронциевого рахита, особенно опасного для детей [3]. Помимо этого, источником поступления стронция в окружающую среду являются нестабильные радиоизотопы стронция, которые входят в состав жидких радиоактивных отходов, образующихся в результате функционирования атомных электростанций и ядерных установок в медицине и промышленности [4]. Радионуклиды ^{90}Sr , вследствие схожих физико-химических свойств с ионами кальция, являются трудноудаляемыми ионами, что обуславливает постоянный интерес к разработке селективных сорбентов ионов $\text{Sr}(\text{II})$ [5].

Для извлечения стронция из водных растворов применяют различные методы: осаждение, выпаривание, экстракция, мембранные технологии, коагуляция, ионный обмен, сорбция и др. [6–8]. Сорбционный метод извлечения ионов $\text{Sr}(\text{II})$ и радионуклидов ^{90}Sr получил наиболее широкое практическое применение вследствие высокой селективности синтетических сорбентов на основе фосфатов циркония и титана, гидроксипатита, а также фосфатов кальция и магния [9–11].

Ранее нами разработаны простые способы синтеза сорбентов на основе фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg [12; 13] из широко распространенного природного доломита, показана их высокая эффективность при очистке растворов сложного состава от радионуклидов ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{137}Cs . При этом полученные композиционные фосфаты превосходят по эффективности фосфаты кальция-магния и индивидуальные фосфаты циркония и титана. Также установлено, что при термической обработке синтезированные композиционные фосфаты циркония и титана образуют двойные фосфаты кальция-циркония $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ и магния-циркония $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$, изоструктурные NZP-фосфатам, которые перспективны для иммобилизации радионуклидов [13]. При этом большое значение имеют селективно-сорбционные свойства, а также емкость сорбентов в различных средах и в широком диапазоне pH, что мало изучено для фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg .

Цель настоящей работы – изучить адсорбционные свойства композиционных фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg различного состава к ионам $\text{Sr}(\text{II})$ и установить взаимосвязь в ряду синтез – структура – адсорбционные свойства.

Экспериментальная часть. Исходным сырьем для синтеза композиционных фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg являлись термически активированный при $800\text{ }^\circ\text{C}$ доломит, фосфорная кислота H_3PO_4 (20 мас. %), нитрат цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (водный раствор 2,0 мас. %), сульфат титанилдиаммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (водный раствор 3,85 мас. %). На первом этапе проводили фосфатирование прокаленного доломита при соотношении m / V равном 1 : 3, где m – навеска термоактивированного доломита (г), V – объем раствора 20 %-ной фосфорной кислоты (мл). В этих условиях получается фосфатированный доломит состава $\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой смесь гидрофосфатов кальция и магния. Синтез смешанных фосфатов Ti-Ca-Mg осуществляли путем взаимодействия фосфатированного доломита с 3,85 %-ным водным раствором сульфата титанилдиаммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ при соотношении V / m равном 60 : 4 мл/г (образец Ti-Ca-Mg-1 , или сокращенно Ti-1) и 180 : 4 мл/г (образец Ti-Ca-Mg-2 , или Ti-2) при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Смешанные фосфаты Zr-Ca-Mg с содержанием 2,2 (образец Zr-Ca-Mg-1 , или сокращенно Zr-1) и 6,6 (образец Zr-Ca-Mg-2 , или Zr-2) ммоль цирконила на 1 г фосфатированного доломита получали взаимодействием фосфатированного доломита с 2,0 %-ным водным раствором нитрата цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ [13].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ излучением (диапазон 2Θ $5\text{--}70^\circ$). Химический состав образцов исследовали посредством энергодисперсионного анализа (AZtecLiveAdvanced with UltimMax 40 detector, Oxford Instruments, BognorRegis, Великобритания). Адсорбционные свойства и текстуру образцов оценивали из изотерм низкотемпературной ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Определение pH точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) адсорбентов проводили путем измерения pH растворов после контакта $0,0400 \pm 0,0001$ г адсорбента с 10,0 мл 0,01 М раствора NaCl , pH

которого варьировала от 3,0 до 12,0 добавлением растворов 0,5 М HNO_3 и NaOH . Суспензию выдерживали в течение 24 ч при постоянном перемешивании на орбитальном шейкере со скоростью 200 об/мин. Адсорбент отделяли от фильтрата на бумажном фильтре, измеряли равновесный pH раствора и графическим методом определяли $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ [14].

Изучение сорбции ионов Sr(II) проводилось в статических условиях из водных растворов $\text{Sr(NO}_3)_2 \cdot (\text{ч. д. а.})$ при температуре 20 °С, для чего навеску сорбента массой $0,1000 \pm 0,0001$ г выдерживали в растворе объемом 25 мл при периодическом перемешивании. Для построения изотерм сорбции готовили растворы концентрацией 50–2500 мг/л, изучение влияния pH проводилось при концентрации ионов Sr(II) 1000 мг/л, максимальную емкость сорбентов определяли из 0,05 М растворов $\text{Sr(NO}_3)_2$, продолжительность контакта сорбентов и растворов – 24 ч. Кинетические исследования проводились в растворах концентрацией 500 мг/л, варьируя продолжительность контакта сорбентов и раствора от 10 до 1440 мин. Регулирование pH растворов в интервале 3,0–9,0 производилось растворами 0,5 М HNO_3 и NaOH . По окончании заданного времени контакта сорбента и раствора суспензию отфильтровывали. Концентрацию ионов Sr(II) в исходных растворах и фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре SpectraAA 220FS. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием известных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Сипса и Редлиха–Петерсона для изотерм сорбции, а также псевдо-первого и псевдо-второго порядка для кинетических данных [15].

Результаты и их обсуждение. Согласно данным РФА (рис. 1), образцы с меньшим содержанием M(IV) Ti-1 и Zr-1 представляют собой композиты, содержащие аморфные фосфаты Zr или Ti и гидрофосфаты Ca и Mg. Помимо этого, в составе Ti-1 идентифицируются слабые рефлексы Ti-содержащих фаз – $\text{Ti}_{0,857}\text{H}_{0,571}\text{O}_2$ и CaTiO_3 . Образцы Ti-2 и Zr-2 представлены только аморфной фазой.

Ti-содержащие образцы характеризуются меньшим содержанием компонентов фосфатного прекурсора, включая фосфор, и гораздо большим содержанием M(IV) по сравнению с Zr-содержащими (табл. 1), что подтверждает наличие нефосфатных фаз в их составе (рис. 1, а). Синтезированные композиционные фосфаты представляют собой мезопористые материалы, существенно различающиеся в зависимости от состава по своим текстурным характеристикам. Для Ti-содержащих образцов наблюдается увеличение удельной поверхности и объема пор, в то время как для Zr-содержащих – уменьшение этих параметров. Увеличение содержания M(IV) сопровождается уменьшением $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, что обусловлено кислотной природой поверхности образующихся фосфатов титана и циркония (табл. 1).

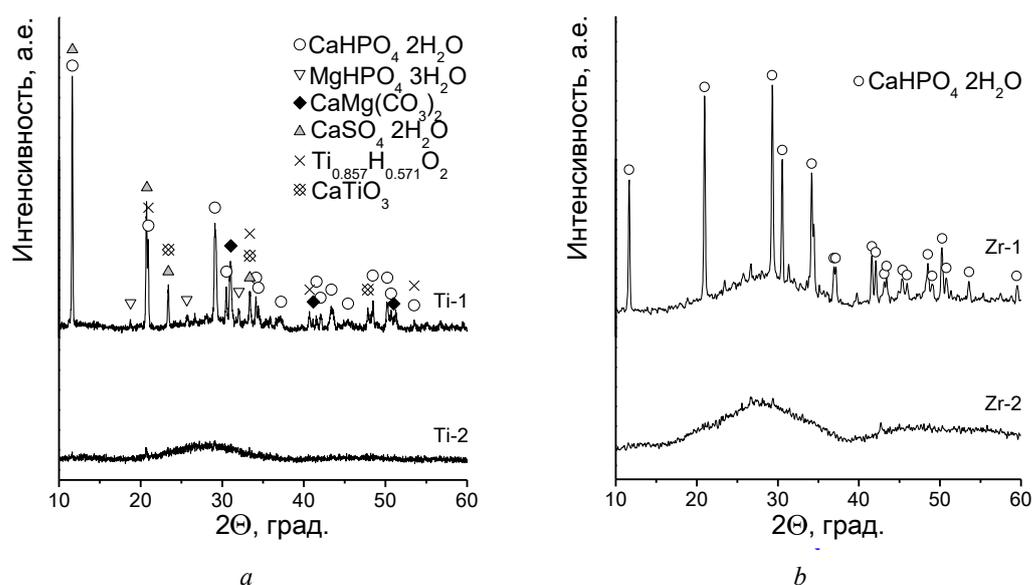


Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов фосфатов Ti-Ca-Mg (а) и Zr-Ca-Mg (б)

Fig. 1. X-ray patterns of the phosphate samples Ti-Ca-Mg (a) and Zr-Ca-Mg (b)

Т а б л и ц а 1. Химический состав и свойства образцов фосфатов Ti-Ca-Mg и Zr-Ca-Mg

T a b l e 1. Chemical composition and properties of the phosphate samples Ti-Ca-Mg and Zr-Ca-Mg

Образец Sample	Химический состав, ат. % Chemical composition, at. %					Текстурные свойства Texture properties			pH _{тнз}
	Ca	Mg	Ti/Zr	P	O	S _{уд.} , м ² /г	V _{дес.} , см ³ /г	D _{ср.} , нм	
Ti-1	4,32	1,76	16,9	8,21	67,1	19	0,075	10,9	7,2
Ti-2	1,33	0,06	23,6	6,89	66,1	60	0,286	19,1	5,2
Zr-1	6,00	2,50	7,8	12,9	70,8	80	0,166	7,6	7,0
Zr-2	0,70	0,40	15,1	12,7	71,1	29	0,082	9,3	4,8

Увеличение pH раствора приводит к росту сорбционной емкости для всех изученных сорбентов (табл. 2), наиболее значительному для Ti-содержащих образцов. Так, максимальная емкость сорбентов наблюдается в растворах с pH 7,0–9,0, достигая для образца Ti-2 81,5–92,6 мг/г. Для остальных сорбентов максимальные значения находятся в диапазоне 63 ± 6 мг/г.

Т а б л и ц а 2. Сорбционная емкость фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg

T a b l e 2. Sorption capacity of the phosphates Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg

Раствор Solution	Сорбционная емкость, q _e , мг/г Sorption capacity, q _e , mg/g			
	Zr-1	Zr-2	Ti-1	Ti-2
C ₀ (Sr ²⁺) = 1000 мг/л				
pH 3,0	61,1	49,3	49,3	73,0
pH 5,0	52,0	46,4	49,5	64,5
pH 7,0	56,5	62,1	65,3	81,5
pH 9,0	68,9	57,6	67,0	92,6
0,1 М NaCl	55,3	73,4	56,5	69,5
1,0 М NaCl	41,3	24,4	40,6	9,4
0,01 М CaCl ₂	31,7	39,5	37,4	33,9
0,1 М CaCl ₂	12,0	7,0	32,4	4,9
Морская вода*	37,9	17,7	27,5	0,1
C ₀ (Sr ²⁺) = 4400 мг/л (0,05 М)				
H ₂ O	152,8	82,1	142,0	196,5

П р и м е ч а н и е. * – модельный раствор, содержащий ионы Na⁺ (0,468 М), K⁺ (0,01 М), Mg²⁺ (0,053 М), Ca²⁺ (0,011 М), Cl⁻ (0,548 М), SO₄²⁻ (0,028 М) с общим солесодержанием 35 г/л.

N o t e. * – model solution containing Na⁺ (0.468 M), K⁺ (0.01 M), Mg²⁺ (0.053 M), Ca²⁺ (0.011 M), Cl⁻ (0.548 M) ions, SO₄²⁻ (0.028 M) with a total salt content of 35 g/l.

Сорбционная емкость фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg в малосолёных растворах (0,1 М NaCl) близка к емкости в водных растворах с pH 5,0–7,0, при этом наибольшие значения получены для образцов Zr-2 и Ti-2. С увеличением концентрации NaCl для этих образцов емкость снижается в 3–7 раз, в то время как для Zr-1 и Ti-1 всего на 25–28 %. Аналогичная зависимость от концентрации электролита наблюдается и в присутствии CaCl₂ при более низких значениях. В модельных растворах морской воды более высокую сорбционную емкость сохранили Zr-содержащие образцы. Наибольшее снижение емкости, как и в 1,0 М NaCl, отмечено для образца Ti-2. Такое поведение сорбентов обусловлено высоким содержанием одновалентных ионов Na⁺, что связано с особенностями механизма поглощения ионов Sr²⁺ и будет рассмотрено ниже.

Сорбционная емкость для изученных сорбентов существенно зависит от концентрации раствора. Так, в 0,05 М Sr(NO₃)₂ растворе максимальная емкость составляет от 82,1 до 196,5 мг/г и сорбенты образуют ряд



Изотермы сорбции ионов Sr^{2+} для Ti-содержащих сорбентов (рис. 2, *a, b*) по классификации Джайлса [15] соответствуют L-типу, в то время как для сорбентов Zr-1 и Zr-2 (рис. 2, *c, d*) относятся к H-типу, характеризующемуся меньшим углом наклона к оси ординат. Это свидетельствует о более высоком сродстве Zr-содержащих сорбентов к ионам Sr(II) и более высокой эффективности в растворах с низкой концентрацией раствора нитрата стронция.

Наибольшие значения коэффициента аппроксимации R^2 получены для уравнения Ленгмюра и моделей Сипса и Редлиха–Петерсона (табл. 3), что на рис. 2 проявляется практически слиянием кривых, а наименьшие – для уравнения Фрейндлиха. Значительные отклонения q_m от $q_{e,\text{exp}}$, за исключением образца Ti-2, не позволяют использовать уравнения Сипса и Редлиха–Петерсона для интерпретации экспериментальных данных. Полученные данные свидетельствуют о преимущественно мономолекулярной сорбции ионов Sr(II).

Для Zr-содержащих образцов сорбционное равновесие достигается в течение 60–80 мин, а для фосфатов Ti-Ca-Mg – в течение 200–250 мин. По кинетике сорбции фосфаты Zr-Ca-Mg различного состава близки между собой, в то время как Ti-содержащие образцы различаются по скорости сорбции ионов Sr(II). Так, образец Ti-1 характеризуется более высокой скоростью сорбции (рис. 3). Различная кинетика сорбции ионов Sr(II) для Ti-содержащих сорбентов может обуславливать различную эффективность поглощения при высоких и низких концентрациях растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Кинетика процесса поглощения ионов Sr(II) с высокой степенью достоверности описывается уравнением псевдо-второго порядка (R^2 0,97–0,99). Наиболее высокие коэффициенты аппроксимации получены для Zr-содержащих сорбентов, а увеличение содержания Zr в составе сорбентов приводит к более чем 2-кратному снижению кажущейся константы скорости k_2 (табл. 4).

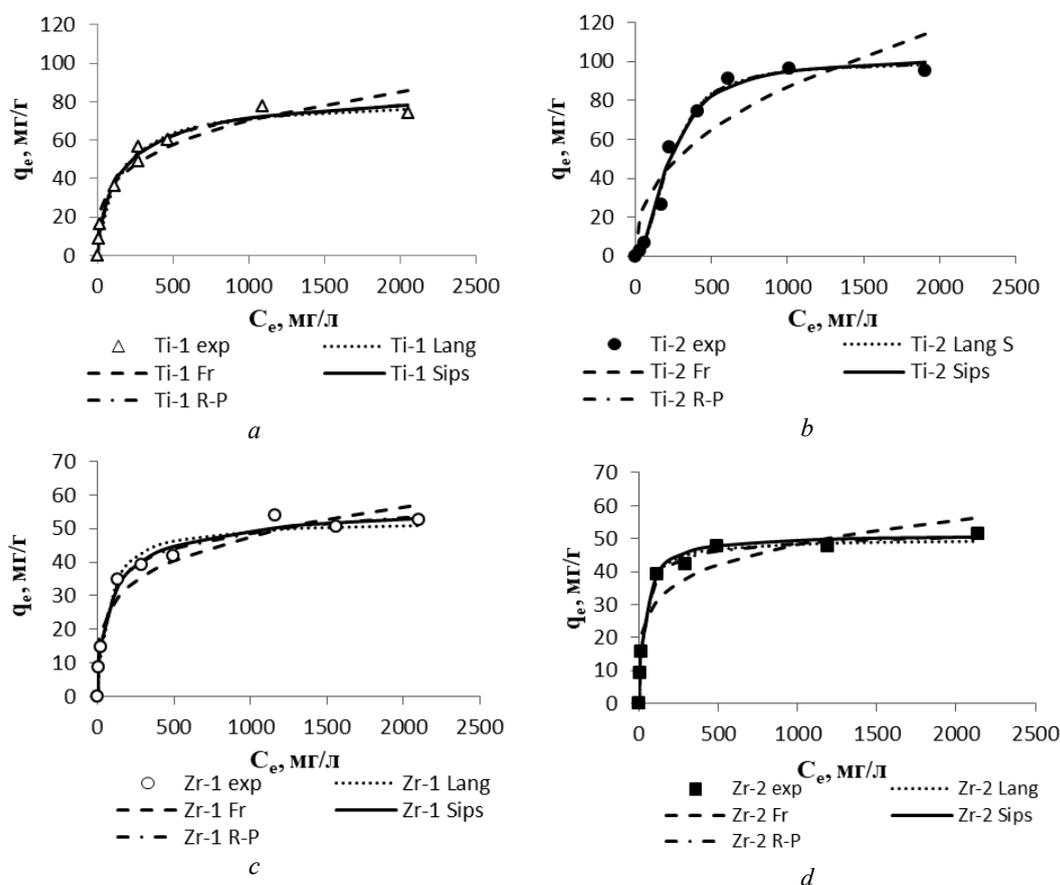


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные по различным моделям изотермы сорбции ионов Sr(II) сорбентами: *a, b* – Ti-Ca-Mg; *c, d* – Zr-Ca-Mg

Fig. 2. Experimental and calculated on different model sorption isotherms of Sr(II) ions by sorbents: *a, b* – Ti-Ca-Mg; *c, d* – Zr-Ca-Mg

Т а б л и ц а 3. Рассчитанные параметры изотерм сорбции

T a b l e 3. Calculated parameters of adsorption isotherms

Модель Model	Параметр Parameter	Ti-1	Ti-2	Zr-1	Zr-2
Ленгмюра	$q_{e,exp}$ (мг·г ⁻¹)	76,0	96,3	52,5	47,8
	q_m (мг·г ⁻¹)	81,2	99,9	52,5	50,0
	K_L (л·мг ⁻¹)	0,007	101,3	0,015	0,030
	S (мг·л ⁻¹)	–	$5,2 \cdot 10^6$	–	–
	R^2	0,973	0,984	0,994	0,988
Фрейндлиха	K_F (мг·г ⁻¹)/(л·мг ⁻¹) ⁿ	10,01	4,67	9,11	11,99
	n_F	3,55	2,36	4,17	4,95
	R^2	0,912	0,808	0,987	0,862
Сипса	q_m (мг·г ⁻¹)	90,3	103,3	59,6	51,5
	K_S (л·мг ⁻¹)	0,021	0,023	0,043	0,034
	n_S	0,75	1,00	0,68	0,96
	S (мг·л ⁻¹)	–	1000	–	–
	R^2	0,983	0,981	0,998	0,986
Редлих– Петерсона	K_{RP} (л·г ⁻¹)	0,91	16,7	1,39	1,72
	a_{RP} (л ^g ·мг ^{-g})	0,022	0,166	0,056	0,043
	g	0,91	1,00	0,90	0,97
	q_m (мг·г ⁻¹)	41,6	100,4	24,7	39,9
	S (мг·л ⁻¹)	–	8374	–	–
	R^2	0,978	0,984	0,998	0,991

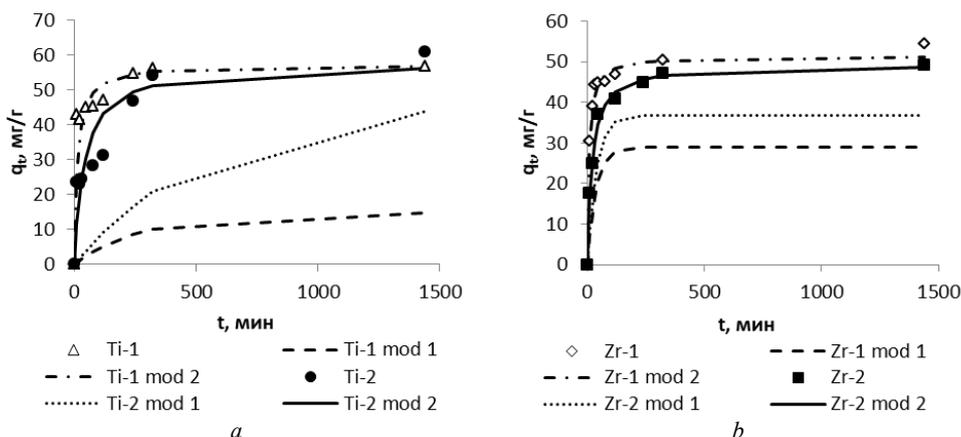
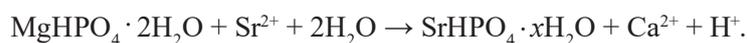
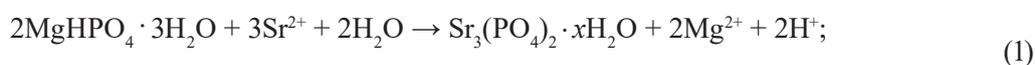


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов Sr(II) фосфатами Ti-Ca-Mg (a) и Zr-Ca-Mg (b) и рассчитанные по моделям псевдо-первого (mod 1) и псевдо-второго (mod 2) порядка

Fig. 3. Kinetic curves of Sr(II) ions adsorption by phosphates Ti-Ca-Mg (a) and Zr-Ca-Mg (b) and calculated according to the models of the pseudo-first (mod 1) and pseudo-second (mod 2) order

Для интерпретации механизма поглощения ионов стронция композиционными фосфатами были изучены дифрактограммы образцов после сорбции. Так, на рентгенограмме Zr-1 после сорбции присутствуют главным образом рефлексы гидрофосфата кальция, одного из компонентов исходного образца (рис. 4), что свидетельствует о взаимодействии гидрофосфата магния с ионами Sr(II). Известно [11], что гидрофосфат кальция слабо поглощает ионы стронция из раствора, в отличие от гидрофосфата магния, который вступает с ним в гетерогенную обменную реакцию, что обусловлено образованием соединений с меньшим произведением растворимости:



Т а б л и ц а 4. Рассчитанные параметры кинетических моделей для фосфатов Ti-Ca-Mg и Zr-Ca-Mg

Table 4. The calculated parameters of kinetic models for Ti-Ca-Mg and Zr-Ca-Mg phosphates

Образец Sample	q_{exp} , мг/г	Псевдо-первый порядок Pseudo-first order			Псевдо-второй порядок Pseudo-second order			
		q_1 , мг/г	$k_1 \cdot 10^3$, 1/мин	R^2	q_2 , мг/г	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	h , мг/(г·мин)	R^2
Ti-1	56,8	14,9	3,64	0,863	57,5	1,37	4,52	0,995
Ti-2	69,5	47,5	1,81	0,984	57,7	0,43	1,44	0,968
Zr-1	54,5	29,0	27,28	0,887	51,4	2,66	7,01	1,000
Zr-2	56,0	36,9	25,66	0,928	49,4	1,04	2,54	0,999

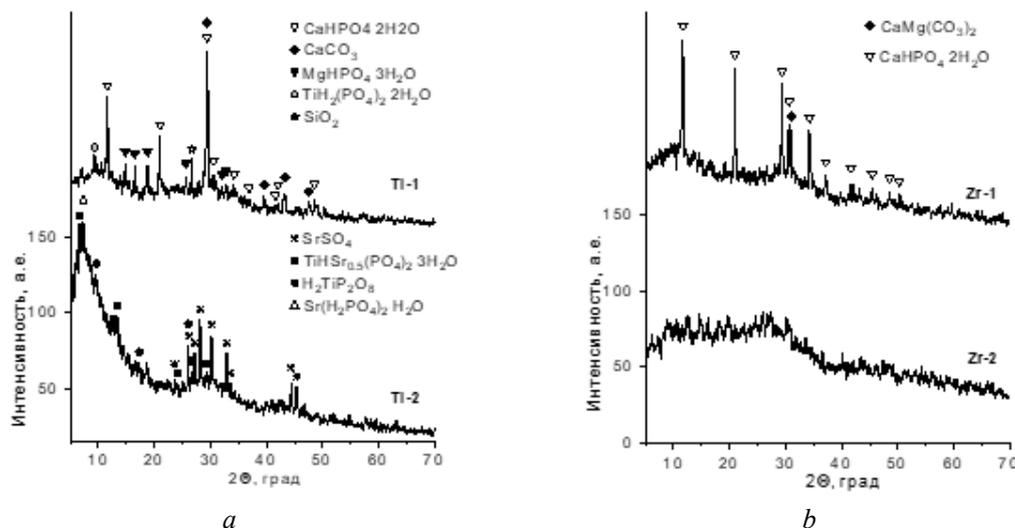
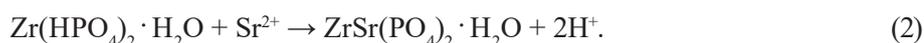


Рис. 4. Рентгенограммы фосфатов Ti-Ca-Mg (a) и Zr-Ca-Mg (b) после сорбции ионов Sr(II)

Fig. 4. X-ray patterns of the phosphates Ti-Ca-Mg (a) and Zr-Ca-Mg (b) after Sr(II) ions sorption

Аморфный фосфат циркония, входящий в состав Zr-1, идентичен по химическому составу кристаллическому α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, протон которого также может замещаться ионами стронция:



Ti-содержащие сорбенты после взаимодействия с ионами Sr(II) имеют более сложный состав и представлены как интенсивными рефлексами кристаллических фаз, так и широкими рефлексами не идентифицированной рентгеноаморфной фазы в случае образца Ti-2. Для образца Ti-1 помимо непрореагировавших гидрофосфатов кальция и магния, а также CaCO₃ и кварца, входящих в состав доломита, идентифицируются рефлексы гидрофосфата титана, что свидетельствует о том, что процесс протекает по уравнению (1). В составе Ti-2 наряду с фазой фосфата титана проявляются также слабые рефлексы Sr-содержащих фаз – дигидрофосфата стронция и гидрофосфата Ti-Sr, что свидетельствует о протекании ионообменной реакции при сорбции ионов Sr(II) (уравнение (2)). Рефлексы фазы SrSO₄ обусловлены взаимодействием ионов стронция с сульфат-ионами, присутствующими в составе исходного Ti-содержащего прекурсора (NH₄)₂TiO(SO₄)₂.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что композиционные фосфаты Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg эффективно сорбируют из водных и малосолёных растворов ионы Sr(II). Эффективность сорбции зависит от состава сорбента и природы сорбируемого иона металла, концентрации раствора, его химического состава и значения pH. Установленные различия в механизме сорбции обуславливают селективные свойства Zr-1 и Ti-1 в малосолёных растворах вследствие взаимодействия гидрофосфата магния с ионами Sr(II). При этом образцы Zr-2 и Ti-2 поглощают ионы Sr(II) преимущественно по ионообменному механизму, что

обуславливает существенное снижение сорбционной емкости на фоне конкурирующих ионов. Проведенные исследования имеют важное значение для практического применения полученных материалов в качестве сорбентов ионов Sr(II) и иммобилизации радионуклидов ^{90}Sr .

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси в рамках проекта № 21/06-01.

Acknowledgements. This work was financially supported by the National Academy of Sciences of Belarus (project no. 21/06-01).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Strontium Contamination in the Environment / eds. P. Pathak, D. K. Gupta. – Springer, 2020. – 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4>
2. Murthy, Z. V. P. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes / Z. V. P. Murthy, S. Parmar // *Desalination*. – 2011. – Vol. 282. – P. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.058>
3. Removal of strontium from drinking water by conventional treatment and lime softening in bench-scale studies / A. J. O'Donnell [et al.] // *Water Research*. – 2016. – Vol. 103. – P. 319–333. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.036>
4. Hossain, F. Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries / F. Hossain // *J. Environ. Radioact.* – 2020. – Vol. 225. – Art. 106423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106423>
5. Abdel-Rahman, R. O. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review / R. O. Abdel-Rahman, H. A. Ibrahim, Y.-T. Hung // *Water*. – 2011. – Vol. 3, N 2. – P. 551–565. <https://doi.org/10.3390/w3020551>
6. Radioactive decontamination of water by membrane processes – A review / D. Rana [et al.] // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.007>
7. Xu, C. Solvent extraction of strontium and cesium: a review of recent progress / C. Xu, J. Wang, J. Chen // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2012. – Vol. 30, N 6. – P. 623–650. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700579>
8. Strontium Removal in Seawater by Means of Composite Magnetic Nanoparticles Derived from Industrial Sludge / Y.-J. Tu [et al.] // *Water*. – 2016. – Vol. 8, N 8. – Art. 357. <https://doi.org/10.3390/w8080357>
9. A facile synthesis of hydroxyapatite for effective removal strontium ion / X. Xia [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – Vol. 368. – P. 326–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.040>
10. Xiao, H. Zirconium phosphate (ZrP)-based functional materials: Synthesis, properties and applications / H. Xiao, S. Liu // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 155. – P. 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.041>
11. Effect of phase composition on sorption behavior of Ca-Mg phosphates towards Sr(II) ions in aqueous solution / I. L. Shashkova [et al.] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 80. – P. 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.027>
12. New heterogeneous synthesis of mixed Ti-Ca-Mg phosphates as efficient sorbents of ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{60}Co radionuclides / A. I. Ivanets [et al.] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 104. – P. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.09.001>
13. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization / A. Ivanets [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 272. – Art. 118912. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118912>
14. Khan, M. N. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents / M. N. Khan, A. Sarwar // *Surface Review Letters*. – 2007. – Vol. 14, N 3. – P. 461–469. <https://doi.org/10.1142/s0218625x07009517>
15. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review / H. N. Tran [et al.] // *Water Research*. – 2017. – Vol. 120. – P. 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

References

1. Pathak P., Gupta D. K., eds. *Strontium Contamination in the Environment*. Springer, 2020. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4>
2. Murthy Z. V. P., Parmar S. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes. *Desalination*, 2011, vol. 282, pp. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.058>
3. O'Donnell A. J., Lytle D. A., Harmon S., Vu K., Chait H., Dionysiou D. D. Removal of strontium from drinking water by conventional treatment and lime softening in bench-scale studies. *Water Research*, 2016, vol. 103, pp. 319–333. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.036>
4. Hossain F. Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, vol. 225, art. 106423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106423>
5. Abdel-Rahman R. O., Ibrahim H. A., Hung Y.-T. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review. *Water*, 2011, vol. 3, no. 2, pp. 551–565. <https://doi.org/10.3390/w3020551>
6. Rana D., Matsuura T., Kassim M. A., Ismail A. F. Radioactive decontamination of water by membrane processes – A review. *Desalination*, 2013, vol. 321, pp. 77–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.007>
7. Xu C., Wang J., Chen J. Solvent extraction of strontium and cesium: a review of recent progress. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2012, vol. 30, no. 6, pp. 623–650. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.700579>
8. Tu Y.-J., You C.-F., Zhang Z., Duan Y., Fu J., Xu D. Strontium Removal in Seawater by Means of Composite Magnetic Nanoparticles Derived from Industrial Sludge. *Water*, 2016, vol. 8, no. 8, art. 357. <https://doi.org/10.3390/w8080357>
9. Xia X., Shen J., Cao F., Wang C., Tang M., Zhang Q., Wei S. A facile synthesis of hydroxyapatite for effective removal strontium ion. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, vol. 368, pp. 326–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.040>
10. Xiao H., Liu S. Zirconium phosphate (ZrP)-based functional materials: Synthesis, properties and applications. *Materials & Design*, 2018, vol. 155, pp. 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.041>

11. Shashkova I. L., Ivanets A. I., Kitikova N. V., Sillanpää M. Effect of phase composition on sorption behavior of Ca-Mg phosphates towards Sr(II) ions in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, vol. 80, pp. 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.027>

12. Ivanets A. I., Shashkova I. L., Kitikova N. V., Maslova M. V., Mudruk N. V. New heterogeneous synthesis of mixed Ti-Ca-Mg phosphates as efficient sorbents of ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{60}Co radionuclides. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, vol. 104, pp. 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.09.001>

13. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N., Radkevich A., Venhlinkaya E., Dzikaya A., Trukhanov A., Sillanpää M. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 272, art. 118912. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118912>

14. Khan M. N., Sarwar A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 2007, vol. 14, no. 3, pp. 461–469. <https://doi.org/10.1142/s0218625x07009517>

15. Tran H. N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 2017, vol. 120, pp. 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

Информация об авторах

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, научный руководитель лаборатории. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@yandex.ru.

Шашкова Ирина Лукинична – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashkova@igic.bas-net.by.

Китикова Наталья Владиленовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kitikova@igic.bas-net.by.

Дроздова Наталья Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natdrzdova@yandex.by.

Дикая Анастасия Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikaya-an@mail.ru.

Information about the authors

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Science Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@yandex.ru.

Shashkova Irina L. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashkova@igic.bas-net.by.

Kitikova Nataliya V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kitikova@igic.bas-net.by.

Drzdova Nataliya V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natdrzdova@yandex.by.

Dikaya Anastasiya S. – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikaya-an@mail.ru.