

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ Ni, Fe-ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ТА ЇХНІХ МАГНІТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ І КОНЦЕНТРУВАННЯ ІОНІВ Cs(I) та Sr(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Т. С. Губецька, В. Я. Демченко, Н. Г. Кобилінська*

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України,
просп. Акад. Вернадського, 42, Київ 03142, Україна,
e-mail: kobilinska@univ.kiev.ua

Проведено синтез та порівняльну оцінку адсорбційної здатності відносно іонів Sr(II) та Cs(I) карбонатної форми Ni(II)/Fe(III) – шаруватих подвійних гідроксидів (NiFe-LDH) та їхніх бінарних наноконкомпозитів. Досліджено вплив фізико-хімічних параметрів синтезованих сорбентів на ефективність магнітної твердофазної екстракції зазначених радіонуклідів із водних розчинів. Оцінено їхню ефективність при вилученні іонів Sr(II) та Cs(I) зі зміною рН водного середовища, а також отримано ізотерми сорбції на одержаних сорбентах при рН₀ 4,5–5,0 та проведено їхній аналіз та оброблення для встановлення механізму сорбційного вилучення за всіх ступенів заповнення сорбційного шару аналітами. Проаналізовано придатність математичних моделей для оцінки кінетичних закономірностей сорбції радіонуклідів на NiFe-LDH та їхніх магнітних наноконкомпозитах. Показано адекватність дифузійних моделей Бойда та Морріса – Вебера на початковій ділянці (до $F = 0,4-0,6$) кінетичних кривих. Зростання ефективних коефіцієнтів дифузії і констант швидкості адсорбції кінетичних моделей спостерігається в ряду: $Fe_3O_4 < NiFe-LDH < Fe_3O_4 @ NiFe-LDH$, а найточніше відображає закономірності сорбції цих радіонуклідів кінетична модель псевдодругого порядку. Завдяки високій сорбційній ефективності та технологічності одержані сорбенти є перспективними для очищення вод від радіоактивних забруднювачів.

Ключові слова: сорбенти, радіонукліди, магнітна твердофазна екстракція, гідроталькіт, магнетит.

ВСТУП. Активність рідких радіоактивних відходів і об'єктів навколишнього середовища значною мірою визначається вмістом радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr , які привносять найбільший проблемний внесок у підвищену радіоактивність продуктів ядерного поділу [1]. Адже ^{137}Cs є джерелом

жорсткого β - і γ -випромінювання і його період напіврозпаду становить 30,17 років. Своєю чергою, ^{90}Sr є вираженим β -випромінювачем і його період напіврозпаду дорівнює 28,8 років. Важливим моментом тут є і те, що потрапляючи в організм людини з їжею чи водою, ці радіонукліди створюють

реальну загрозу здоров'ю людини та інших живих істот, оскільки є фізіологічними аналогами життєво необхідних макроелементів K^+ і Ca^{2+} , а це визначає їхнє накопичення в м'язовій системі (^{137}Cs) та в кістковій тканині (^{90}Sr).

Упродовж багатьох років після аварії на Чорнобильській АЕС водні системи навколо неї інтенсивно вивчали для контролю перенесення та біонакопичення найважливіших довгострокових забруднювачів ^{90}Sr та ^{137}Cs [2]. На сьогодні нагальна потреба в таких ретельних дослідженнях відпала, однак існує потреба в постійному, але більш обмеженому моніторингу водних ресурсів у деяких конкретних ключових локаціях: водна система Прип'ять – Дніпро, включаючи підземні води, а також окремі річки та озера в найбільш постраждалих районах і Західній Європі [3].

Прийнято вважати, що з підземних вод іони $Sr(II)$ майже стовідсотково вилучаються за рахунок сорбції природними глинистими матеріалами (монтморилоніт, каолінит), природними цеолітами та ґрунтами [1]. Природні алюмосилікати, маючи значну кількість високоактивних сорбційних центрів, є ефективними катіонообмінниками, завдяки чому і контролюють протікання міграційних процесів елементів у довкіллі [4]. Однак чисті природні мінерали не мають високої спорідненості з іонами $Sr(II)$ [4]. Виходячи з необхідності створення бар'єрів на шляху радіонуклідів, важливим є створення матеріалів, які б поєднували високу ефективність синтетичних неорганічних сорбентів і бар'єрні властивості дешевих глинистих матеріалів, що міцно фіксують радіонукліди й виключають можливість їхньої десорбції.

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або синтетичні глини – це шаруваті матеріали із загальною формулою [6]:

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$,
де M^{2+} і M^{3+} – катіони металів, що розташовуються в октаедричних позиціях гідроксидних шарів, A^{n-} – міжшарові аніони. Структура гідроталькітоподібних сполук є похідною структури бруситу $(Mg(OH)_2)$. Ізоморфне заміщення частини іонів $Mg(II)$ у структурі бруситу на $M(III)$ призводить до формування надлишкового заряду, що компенсується аніонами. Найбільш вивченим є природний та синтетичний мінерал гідроталькіт – $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Відомо безліч інших природних мінералів та синтетичних сполук, які мають структуру гідроталькіту та характеризуються різною стехіометрією, містять кілька аніонів або понад два катіони [7].

Детальний аналіз літературних джерел дозволяє констатувати, що значну кількість робіт присвячено вилученню іонів $Cs(I)$ та $U(VI)$ [8], тоді як асортимент сорбентів для вилучення іонів $Sr(II)$ є значно вужчим [5]. У літературі останнього десятиріччя увагу вчених прикуто до шаруватих подвійних гідроксидів [9] як сорбентів для вилучення іонів $Sr(II)$, здебільшого завдяки роботам японських дослідників Комеда та співавторів [10, 11, 12, 13, 14], які синтезовано на основі гідроксидів $Zn(II)$ та $Al(III)$ ($Zn,Al-LDH$), $Li(I)$ та $Al(III)$ ($Li,Al-LDH$). Показано [10], що $Zn,Al-LDH$, інтеркальований триетилентетрамінгексаоцтовою кислотою, може ефективно поглинати іони рідкоземельних металів із суміші іонів $Nd(III)$ (0,078 ммоль/г) та $Sr(II)$ (0,007 ммоль/г), що може бути використано для їхнього ефективного розділення.

Водночас інтеркаляція хелатоутворюючих груп етилендіамінтетраацетату (ЕДТА) до міжшарового простору тієї ж матриці проявляє меншу спорідненість до іонів Nd(III) і може бути використана для сорбційного вилучення іонів Sr(II) на рівні з іншими перехідними металами [15], що дозволяє однозначно стверджувати про комплексоутворюючий механізм їхньої взаємодії з ЕДТА-групами у міжшаровому просторі *Li,Al-LDH* [11, 12]. Водночас виявлено, що сорбційна здатність зразка *Li,Al-LDH/ЕДТА* поступається *Li,Al-LDH*, інтеркальованим у триетилентетраамінгексаоцтову кислоту при вилученні іонів Sr(II) у водному розчині [13]. Іони Li(I) розташовані в октаедрично вільних просторах у шарах $\text{Al}(\text{OH})_3$ у *Li,Al-LDH*, таким чином сприяючи появі позитивно заряджених місць у бруситоподібних шарах [16, 17]. Загалом ключова вимога до поглинання катіонних іонів металів із водних розчинів полягає в тому, що шаруваті подвійні гідроксиди модифіковані хелатоутворюючими групами, які отримані при співосажденні іонів металів, не повинні містити комплексоутворюючі іони металів до хелату, який інтеркальований у проміжний шар [13]. Для вибіркового вилучення іонів Sr(II) запропоновано використовувати *Li,Al-LDH* з інтеркальованою 1-гідроксіетан-1,1-дифосфоною кислотою як хелатуючим лігандом. Таким чином, навіть у випадку модифікування хелатоутворюючими лігандами складного складу шаруваті подвійні гідроксиди характеризуються невисокими сорбційно-селективними властивостями відносно іонів Sr(II).

Значно більшого поширення для очищення вод від Sr(II) здобули композитні сорбенти на основі шаруватих подвійних

матеріалів, наприклад, Mg,Al-шаруваті подвійні гідроксиди та карбонові наноточки (*Mg,Al-LDH/C-dot*) [18] або графен оксид (*Mg,Al-LDH/GO*) [19]. У роботі Койлрадж та співавторів [18] показано, що адсорбційна ефективність синтезованого *Mg,Al-LDH/C-dot* збільшується з 0,007 ммоль/г до 0,031 ммоль/г зі збільшенням з 5% до 20% вмісту вуглецевого компоненту у складі композиту відповідно. Тоді як вихідні карбонові наноточки мають значно вищу сорбційну ємність (0,157 ммоль/г), що може бути пояснено координаційним зв'язуванням цільового радіонукліду функціональними групами (такими як $-\text{COOH}$ та $-\text{NH}_2$), що входить до складу карбонових наноточок. Адсорбційна здатність вуглецевих наноккомпозитів щодо Sr(II) значно зростає при включенні до його складу графен оксиду [19]. Слід відмітити, що поліпшення адсорбційних характеристик *Mg,Al-LDH/GO* з інкапсульованим альгінатом, для якого величини граничної сорбції відносно Sr(II), є значно вищими (2,28 ммоль/г або 200,64 мг/г) порівняно з вихідним *Mg,Al-LDH/GO* (1,68 ммоль/г або 147,84 мг/г).

Композити з магнітними властивостями на основі шаруватих подвійних гідроксидів дозволяють зменшити експлуатаційні витрати на відділення відпрацьованого сорбенту від водної фази та підвищити технологічність процесів сорбції за рахунок магнітної твердофазної екстракції під час роботи з радіоактивно забрудненими водними середовищами. Тому отримання таких магнітних наноккомпозитів та їхнє застосування для очищення водного середовища від радіонуклідів, особливо іонів щодо Sr(II), є актуальним й своєчасним завданням.

Метою цієї роботи було одержання мультикомпонентних матеріалів на основі карбонатних форм шаруватих подвійних гідроксидів, а також їхніх магнітних наноконкомпозитів із магнетитом для очищення водних середовищ від радіонуклідів на прикладі іонів Cs(I) та Sr(II). Вивчення особливостей фазоутворення та структури вихідних Ni,Fe-шаруватих подвійних гідроксидів та магнетиту, а також магнітних наноконкомпозитів на їхній основі у процесі їхнього синтезу, враховуючи перспективу використання їх як сорбентів для вилучення радіонуклідів із водних розчинів природного та техногенного походження.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

2.1. Одержання сорбційних матеріалів

2.1.1. Методика синтезу шаруватих подвійних гідроксидів. Одержання карбонатних форм Ni,Fe-шаруватих подвійних гідроксидів (NiFe-LDH) проводили методом співосадження [6]. Розчин солей металів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 100 г/л змішували у співвідношенні 3 : 1 та нагрівали до 50 °C при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 15 хв у тригорловому реакторі (500 мл) зі зворотним холодильником. Потім у реактор із реакційною сумішшю під час постійного перемішування та поступового збільшення температури до 80 °C по краплях додавали (2мл/хв) розчин суміші 2 М NaOH (2 моль) та 1 М Na_2CO_3 (1 моль) до встановлення рН на рівні $\sim 9.3 \pm 0.3$. Одержану суспензію продовжували перемішувати при нагріванні протягом 18 годин. Далі реактор з утвореним осадом ШПГ у матричному розчині герметично закривали і витримували упродовж 96 год у сушильній шафі за

$\sim 80^\circ\text{C}$. Отриманий продукт відмивали до рН ~ 7 промивних вод та сушили до сталої\ постійної ваги за температури 120 °C.

2.1.2. Методика синтезу магнетиту. Гідротермальний синтез магнетиту (Fe_3O_4) проводили за модифікованою методикою [20]. До 2,7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ почергово при перемішуванні додавали 60 мл етиленгліколю, 3,6 г NaOAc та 2,0 г поліетиленгліколю з молекулярною масою 11500. Прозору реакційну суміш герметично закривали в тефлонову вставку автоклава з нержавіючої сталі (200 мл). Потім автоклав витримували протягом 12 год за 180 °C. Одержаний розчин декантували магнітною сепарацією за допомогою NdFeB магніту. Відділений осад промивали 70% етанолом та зберігали у водно-етанольному розчині для подальшого синтезу наноконкомпозитів. Для фізико-хімічних досліджень частину одержаного магнетиту висушували за 70 °C упродовж 3–4 годин.

2.1.3. Методика синтезу магнітного наноконкомпозиту. Магнітний наноконкомпозит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$) отримували з використанням раніше синтезованого магнетиту. До диспергованого за допомогою ультразвуку магнетиту додавали розчин $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з мольним співвідношенням Ni(II)/Fe(III), що дорівнює 3, а також сечовину (0,04 моль) у твердій формі. Надалі отриману суспензію знову диспергували. Вміст Fe_3O_4 у реакційній суміші складав 30 мас.%. Реакційну суміш переносили в тефлонову вставку автоклава з неіржавної сталі. Герметично закритий автоклав витримували за 180 °C упродовж 24 годин. Отримані зразки відокремлювали ніодимовим магнітом та промивали безводним етанолом і дистильованою

водою до нейтрального рН промивних вод. Отримані магнітні наноккомпозити сушили за 30 °С протягом 12 годин.

2.2. Методи дослідження одержаних сорбентів

Дослідженні структури та фази синтезованих зразків проводили за допомогою методу рентгенофазового аналізу із застосуванням дифрактометра PANalytical X'PertPro (CuK_{α} випромінювання, $\lambda_{Cu} = 1,54184 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів $2\theta = 5\text{--}80$ у режимі покрокового сканування по $2\theta 0,02^\circ$. Разом із тим було використано каталог ICSD (International Centre for Diffraction Data Sample, USA) для ідентифікації фаз отриманих зразків. Для дослідження хімічної структури отриманих зразків використали ІЧ-Фур'є-спектрометр Nicolett 470 Nexus (Thermo Scientific GmbH) із таблетуванням зразків із KBr у діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ із роздільною здатністю $4,0 \text{ см}^{-1}$. Сканувальний електронний мікроскоп JSM-6100 JEOL із детектором характеристичного рентгенівського випромінювання з дисперсією енергії фотонів (енергодисперсійним аналізатором – Microanalysis INCA Energy 200) за робочої напруги 20 кВ застосовували для дослідження морфології одержаних зразків.

Магнітні властивості магнетовмісних зразків визначали за даними отриманих із вібраційного магнітометра (EV9 VSM, MicroSense) за кімнатної температури та сили поля від -20 кА/м до 20 кА/м . Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми AlfaAesar (Thermo Fisher Scientific) використали як стандартний матеріал.

Морфологію зразків аналізували за допомогою просвічувального електронного мікроскопа JEM-1400 Plus (JEOL, Японія) за прискорювальної напруги 200 кВ.

Хімічний склад отриманих зразків встановлювали за допомогою атомно-абсорбційного аналізу (C-115-M1). $0,1000 \text{ г}$ зразка розчиняли в 20 мл HNO_3 (1 : 1) із наступним розведенням аліквоти (10 мл) у 50 мл бідистильованої води.

2.3. Дослідження сорбційних властивостей одержаних матеріалів

Сорбційні властивості одержаних матеріалів різного фазового складу відносно іонів Cs(I) та Sr (II) досліджували в статичних умовах. Розчини HNO_3 і NaOH використовували для створення рН суспензій. Контроль рН розчинів до (pH_0) та після (pH_e) сорбції проводили іономіром рХ–150 МИ із комбінованим скляним електродом.

Для визначення основних сорбційних параметрів та вставлення механізму вилучення токсикантів експериментально отримували ізотерми сорбції.

2.3.1. Ізотерми сорбції. При дослідженні сорбційних властивостей матеріалів щодо обраних радіонуклідів за ізотермічних умов у центрифужні пробірки ємністю 50 мл поміщали серію наважок сорбенту ($0,1000 \text{ г}$) та додавали по 30 мл модельного водного розчину цільового аналіту з діапазоном концентрацій $0,05\text{--}1,00 \text{ ммоль/л}$ та оптимальним значенням рН. Отриману суспензію перемішували впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги. Після сорбції водну фазу відокремлювали за допомогою NdFeB магніту та проводили аналіз супернатанту на вміст цільового аналіту.

2.3.2. Визначення концентрації іонів Sr(II), Ni(II), та Fe(II,III) в розчині. Атомно-абсорбційне визначення концентрації іонів металів у водних розчинах проводили на спектрофотометрі «C-115-M1» за відповідних довжин хвиль: $460,7 \text{ нм}$ (Sr),

232,0 нм (Ni) та 248,3 нм (Fe). Для полум'я використовували суміші газів повітря/ацетилен або ацетилен/оксид азоту (I) залежно від досліджуваного іона металу.

Для розрахунку ступеня вилучення (R , %) та величини сорбції (q_e , ммоль/г або мг/г) іонів металів застосовували наступні формули:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m},$$

де C_0 та C_e – початкова та рівноважна концентрація іонів радіонуклідів у розчині, відповідно, ммоль/л (або мг/л); V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – наважка сорбенту, г.

2.3. Кінетичні дослідження. Дослідження кінетики сорбції іонів металів проводили, виходячи з отриманих значень величин сорбції досліджуваних адсорбентів до іонів радіонукліду, щоб в умовах експерименту в процесі сорбції забезпечити повне насичення сорбентів цільовим аналітом. Досліди проводили в статичних умовах шляхом контакту серії зразків сорбентів масою 0,1000 г з аліквотою вихідного розчину об'ємом 30 мл. Рідку фазу відбирали через різні проміжки часу та аналізували вміст іонів Sr(II) та Ni(II) – атомно-абсорбційним методом аналізу. Кінетичні експерименти продовжували до встановлення адсорбційної рівноваги в системі, тобто до повного насичення сорбенту аналітом.

3.1. Характеризація одержаних матеріалів

Кристалічну структуру одержаного Fe_3O_4 підтверджували даними порошкової рентгенівської дифракції у діапазоні кутів 2θ від 5 до 80° (рис. 1а).

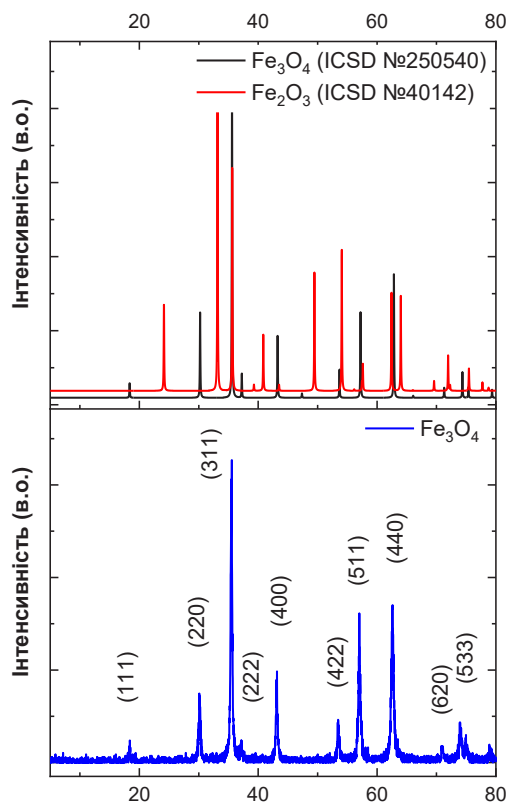


Рис. 1. Дифрактограми одержаного магнетиту та відповідних стандартних зразків: Fe_3O_4 (ICSD № 250540) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD № 40142)

Fig. 1. Powder XRD patterns of the obtained magnetite and corresponding standard samples: Fe_3O_4 (ICSD № 250540) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD № 40142).

Як видно з рис. 1а, за положенням основних рефлексів у дифрактограмах при кутах відбиття $2\theta = 21,5; 35,0; 41,5; 50,5; 63,4; 67,5$ утворена фаза відповідає фазовому складу магнетиту ICSD № 250540 (просторова група Fd-3m O2, кубічна сингонія, параметри ґратки $a = 0,8397$ нм). Рефлекси характерні для домішкової магнітної фази маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ICSD №40142), при аналізі дифрактограм одержаного Fe_3O_4 не виявлено. На основі даних рентгенофазового

аналізу розраховано значення середнього розміру кристалітів, яке дорівнює ~16 нм; значення розраховано за рівнянням Шеррера [21].

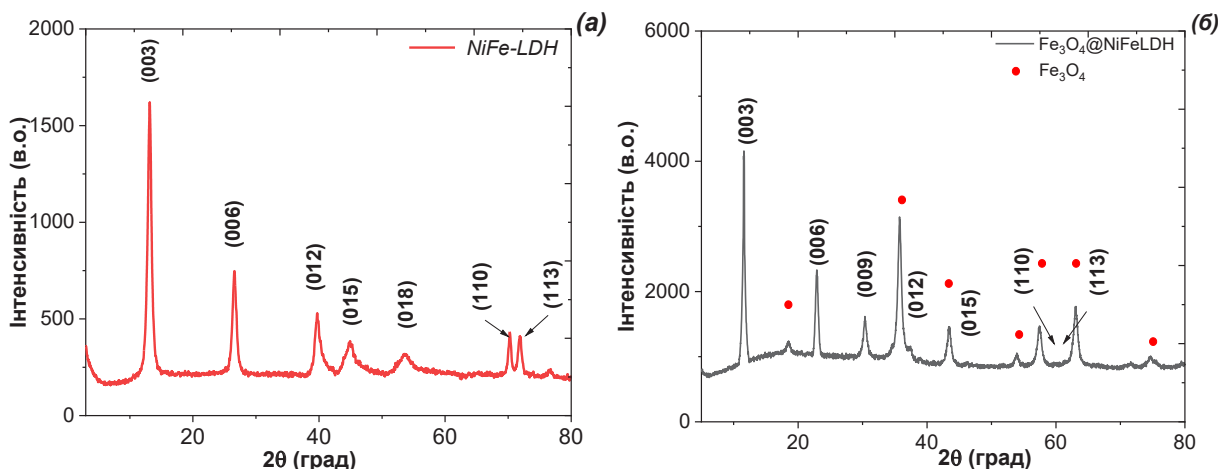


Рис. 2. Порошкові дифрактограми NiFe-LDH (а) та магнітного нанокompозиту (б)
Fig. 2. Powder XRD patterns of the NiFe-LDH (a) and corresponding magnetic nanocomposite (b).

Аналіз дифрактограм одержаних зразків NiFe-LDH та Fe₃O₄@NiFe-LDH (рис. 2) показав наявність характерних для шаруватих сполук набір рефлексів у порядку зростання кута дифракції (2θ), які відповідають базальним відображенням ліній (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) та (116). Загальний вигляд рентгенівської дифракційної картини вказує на формування добре кристалізованих гідроталькітоподібних шаруватих подвійних гідроксидних матеріалів, а положення рефлексів відповідає гексагональній (де $a = b \neq c$) структурі Ni_{0.75}Fe_{0.25}(CO₃)_{0.125}(OH)₂ · 0.38H₂O (JCPDS № 40-0215).

Для досліджених зразків було встановлено параметри їхніх кристалічних ґраток за положенням дифракційних ліній (003) і (110), визначено міжшарові відстані для базальних відбиттів d_{003} та d_{110} відповідно

(табл. 1). Параметр решітки a , який відповідає мінімальній відстані катіон – катіон у бруситовому шарі, корелює з положенням піку площини (110) ($a = 2 \cdot d_{110}$). Заміна дво-валентного катіона Ni(II) на менший три-валентний катіон Fe(III) в решітці призводить до зменшення об'єму комірки, а, отже, параметр a комірки зменшується зі збільшенням вмісту іонів Fe(III). Розрахований параметр c елементарної комірки ($c = 3 \cdot d_{003}$) в ~7 разів перевищує відповідний параметр a . Водночас розмір кристалітів, розрахований згідно з рівнянням Шеррера [21] із використанням піку (003), становить 100–150 нм, а з використанням піку (110) – 150–250 нм. Це вказує на те, що кристаліти тонкі в напрямку осі c і товщі в площині a - b відповідно до загальноприйнятої морфології частинок із шаруватою структурою [6, 8].

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки синтезованих зразків за даними порошкової рентгенівської дифракції

Table 1.

Crystallattice parameters of synthesized samples according to XRD data.

Зразок	Магнетит	Гідроталькіт			
	$d_{(311)}$, Å	$d_{(003)}$, Å	c , Å	$d_{(110)}$, Å	$a=b$, Å
Fe_3O_4	16	–	–	–	–
$NiFe-LDH$	–	7,755	23,26	1,550	3,100
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	17	7,852	23,57	1,549	3,098

При аналізі дифрактограм зразків магнітного нанокompозиту на основі $NiFe-LDH$ виявлено рефлекси, що відповідають фазі магнетиту (рис. 2 б). Згідно даних рентгенівської дифракції, в магнітних нанокompозитах усі інтенсивні дифракційні піки в діапазоні $40-60^\circ$ характерні для кристалічної фази магнетиту. Слід зазначити, що дифракційні лінії досліджених зразків після гідротермального оброблення стали вужчими і збільшилася їхня інтенсивність, що свідчить про збільшення ступеня кристалічності зразків, але при цьому зберігається їхня напівширина, тобто розмір кристалів залишається незмінним до упорядкування структури міжшарових проміжків.

З отриманих дифрактограм визначено міжшарові відстані (табл. 1) відповідно до першого базального відбиття (d_{003}) для $NiFe-LDH$ та магнітного нанокompозиту, що становить 7,755 Å і 7,852 Å відповідно. Водночас суттєвих змін напівширини у найбільш інтенсивних дифракційних піків, наприклад, (311) для магнетиту (рис. 2 б)

після гідротермального оброблення не виявлено, що свідчить про незмінність розміру кристаліту фази Fe_3O_4 при синтезі нанокompозитів.

Результати термогравіметричних досліджень вихідних зразків $NiFe-LDH$ у широкому інтервалі температур показали, що основна втрата маси зразків відбувається в інтервалі температур $180-350^\circ C$, що можна співставити з видаленням гідроксильних груп та фізично зв'язаних молекул води [22]. Подальша, відносно невелика втрата маси при збільшенні температури до $550^\circ C$ зумовлена, вочевидь, повним розкладанням зразків із виділенням суміші газів (переважно CO_2 , хоча наявність NO_2 також ймовірна). Водночас, за даними рентенофазових досліджень, при обробленні зразків до $180^\circ C$ шарувата структура не зазнає будь-яких значних змін, про що свідчать практично незмінні вид та значення дифракційних кутів на дифрактограмах вихідного і кальцинованого зразків. Втрата маси при цьому склала 14,3 %, що відповідає 1,2 молекул кристалізаційної H_2O .

Подальше підвищення температури призводить до поступового руйнування шаруватої структури, про що свідчить поступове зменшення інтенсивності набору рефлексів, характерних для шаруватої структури, та поява рефлексів, які можуть бути віднесені до NiFe_2O_4 структури шпінелі (ICSD №73676). Деяке їхнє зміщення у бік зменшення міжплощинних відстаней може бути пов'язано зі спотворенням кристалічної структури фериту нікелю при різниці у співвідношенні Ni(II)/Fe(III) у складі шаруватих гідроксидів, що дозволяє припустити утворення феритних шпінелів змішаного складу, що підтверджується даними рентгенівської дифракції (рис. 1). В інтервалі температур 500–800°C процес термодеструкції протікає відносно швидко і незалежно від температури завершення протягом не більше 1 години,

при цьому за перші 30 хв термооброблення ступінь розкладання зразків досягає понад 90%.

При додаванні до кальцинованих зразків 0,1 або 1,0 М розчинів NaHCO_3 спостерігається відновлення шаруватої структури згідно даних рентгенівської дифракції. Показано, що в перші 30 хв, незалежно від виду відновлювального середовища, структура зразків не зазнає будь-яких значних змін. Рефлекси, характерні для шаруватої структури, з'являються за тривалості відновлення 2 години, а остаточне формування шаруватої структури досягається за довшої тривалості процесу (6 годин).

Слід відмітити, що вплив термічного оброблення на Fe_3O_4 та NiFe-LDH , а також їхнього наноконпозиту в багатьох випадках є причиною морфологічних змін нанорозмірних часток (рис. 3).

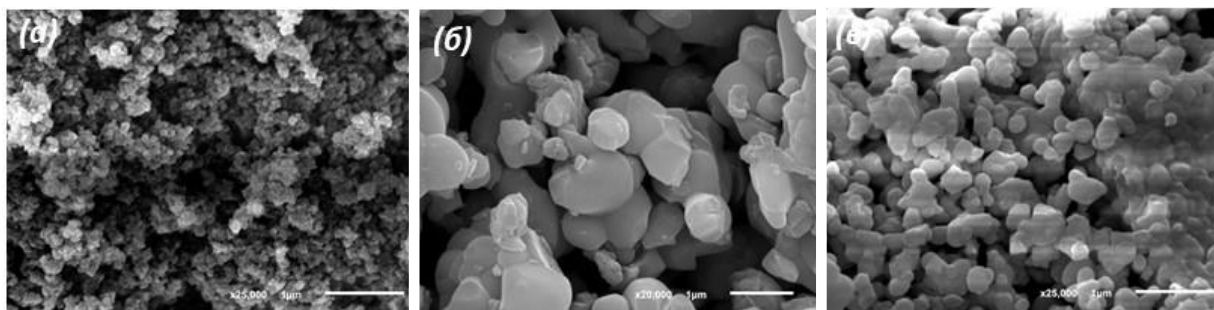


Рис. 3. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (в) після висушування за 120°C протягом 2 год

Fig. 3. SEM images of obtained samples: Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (c) samples after drying at 120°C during 2 hours.

Із рис. 3 видно, що незалежно від природи та умов осадження зразків після висушування відбувається утворення дуже великих агломератів різної форми з розмі-

рами від 0,1 до 2 μm , які складаються з часточок виключно нанометрового діапазону у суспендованому стані (рис. 4).

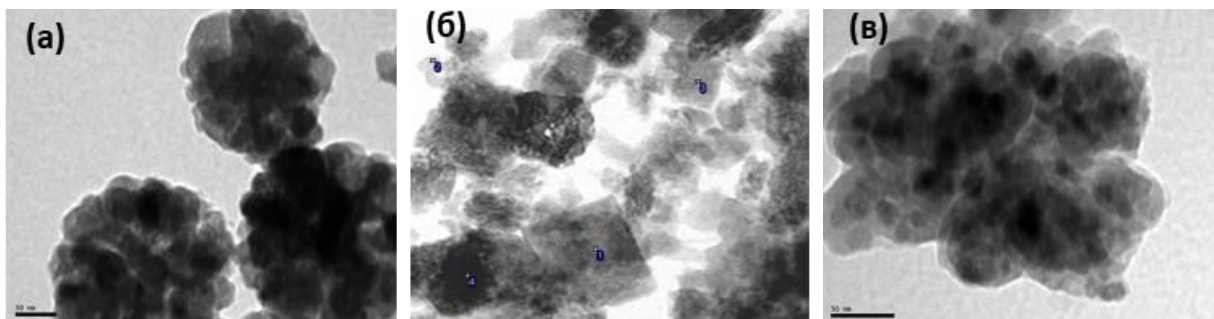


Рис. 4. Мікрофотографії просвічувальної електронної мікроскопії одержаних зразків: Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (в)

Fig. 4. TEM images of obtained samples: Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (c).

Аналіз даних електронної мікроскопії (рис. 4 а) показав, що магнетит складається з часток 20–25 нм, що мають сфероподібну форму. Це тоді, як для NiFe-LDH переважають пластинчасті утворення розміром від 50,0 до 120,0 нм (рис. 4 б). На мікрофотографіях наноконкомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (рис. 4 в) чітко візуалізуються наночастинки Fe_3O_4 (20–80 нм), які пов'язані між собою фазою шаруватих подвійних гідроксидів, що сформована на їхній основі (50–110 нм). Таким чином, за даними просвічувальної електронної мікроскопії всі отримані матеріали є нанорозмірними, але мають значні відмінності у морфології.

Для ідентифікації основних компонентів наноконкомпозитів було використано ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 5). На підставі детального аналізу ІЧ-спектрів зразків NiFe-LDH та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ ідентифіковано характеристичні смуги поглинання шаруватих подвійних гідроксидів у складі наноконкомпозиту та міжшарових аніонів [23]: широка смуга, розташована між 3750 і 2700 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням воднево-з'язаних гідроксилів ($\text{Me-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$) і міжшарової води. Її вміст залишається незмінним незалежно від складу наноконкомпозитів;

друга інтенсивна смуга поглинання, розташована при 1438 cm^{-1} , пов'язана з наявністю нітрат-аніонів у міжшаровому проміжку [24], в результаті утворення наноконкомпозиту симетрія вказаного аніону поступово зменшується з D_{3h} до C_{2v} при переході від двовалентного до тривалентного металу відповідно і спостерігається зміщення смуги поглинання в короткохвильову область (1370 cm^{-1}); набір смуг різної інтенсивності в інтервалі від 1000 до 400 cm^{-1} віднесено до валентних коливань Me-O , що підтверджує утворення бруситоподібних шарів у структурі магнітного наноконкомпозиту. Наявність в ІЧ-спектрі інтенсивної смуги поглинання ($\nu_{\text{Fe-O}}$) при 570 cm^{-1} підтверджує магнетитну складову [22] в наноконкомпозиті.

Кількісний склад отриманих матеріалів встановлювали на підставі результатів атомно-абсорбційного аналізу за мольним вмістом іонів Ni(II) та Fe(II, III) , а також співвідношенням компонентів у реакційній суміші під час їхнього синтезу, тобто формули матеріалів $\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4@([\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot 1,4\text{H}_2\text{O})_3)$, що добре узгоджується з теоретичним вмістом відповідно до складу реакційної суміші під час їхнього синтезу.

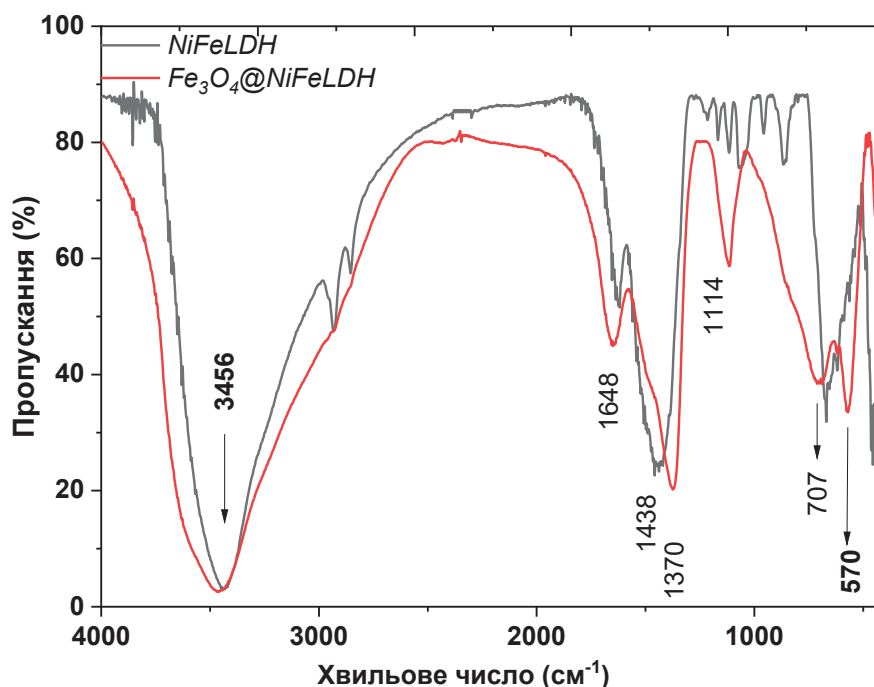


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків NiFe-LDH та Fe_3O_4 @NiFe-LDH
Fig. 5. FTIR spectra of the NiFe-LDH та Fe_3O_4 @NiFe-LDH samples.

Аналіз залежності питомої намагніченості від напруженості магнітного поля для зразків вихідного магнетиту показав, що одержаний Fe_3O_4 є суперпарамагнетиком [25], який описують безгістерезисною кривою залежності питомої намагніченості від сили магнітного поля і, отже, нульовими значеннями коерцитивної сили (H_c) і залишкової намагніченості насичення (M_r). Показано, що магнетит характеризується значенням питомої намагніченості насичення (M_s) $57,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Магнітні властивості Fe_3O_4 @NiFe-LDH характеризуються вузькими петлями гістерезису, типовими для нанокристалічних матеріалів [32]: значення M_s становить $28,9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, а коерцитивна сила – $3,9 \text{ кА/м}$. При цьому значення питомої намагніченості Fe_3O_4 @NiFe-LDH є

цілком достатнім для ефективної магнітної сепарації під дією постійного магніту. Тобто, вміст шаруватої фази на поверхні наночасток магнетиту в складі магнітних нанокompatитів є суттєвим внеском у їхні магнітні властивості.

Синтезовані поліфункціональні матеріали було протестовано для сорбційного вилучення радіонуклідів із водних розчинів.

3.2. Сорбційні властивості одержаних матеріалів щодо іонів Sr(II) та Cs(I)

3.2.1. Вплив pH середовища. Було вивчено сорбцію іонів Sr(II) на синтезованих матеріалах на основі карбонатних форм NiFe-LDH у статичних умовах, а також їхніх нанокompatитів в інтервалі pH_0 від 3 до 10. Отримані залежності ступеня вилучення іонів Sr(II) від pH_0 та pH_e наведено на рис. 6.

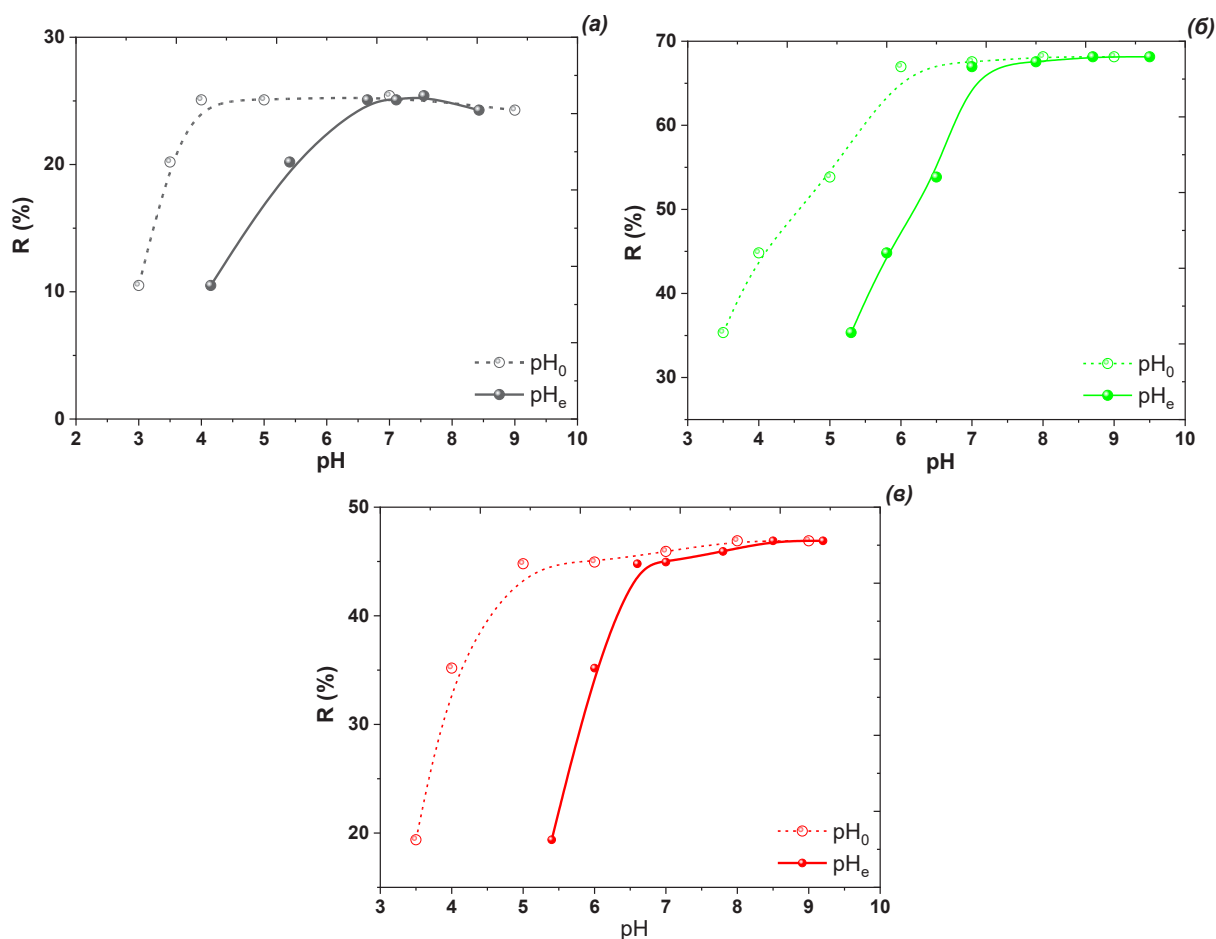


Рис. 6. Вплив рН на сорбцію іонів Sr(II) на зразках Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та Fe_3O_4 @NiFe-LDH(в)
(Умови: $C_0(\text{Sr(II)}) = 0,1$ ммоль/л, $m = 0,050$ г, $V = 25$ мл, $t = 12$ год,
за кімнатної температури (25°C))

Fig. 6. The effect of pH on the sorption of Sr(II) ions on Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and Fe_3O_4 @NiFe-LDH (c) samples (Conditions: $C_0(\text{Sr(II)})$ 0,1 mmol/L, weight 0,050 g, V 25 mL, $t = 12$ h, at room temperature (25°C)).

Як видно з рис. 6, сорбційні матеріали, які містять NiFe-LDH, виявляють високу ефективність щодо вилучення іонів Sr(II) з розчинів у ширшому діапазоні pH_0 (3,5–9,0), ніж немодифікований магнетит. Ступені вилучення для іонів Sr(II) зростають зі збільшенням pH_0 для усіх сорбентів та досягають максимальних значень при pH 5–9 для NiFe-LDH (~99,50 %), при pH 6–8 для

Fe_3O_4 @NiFe-LDH (~ 46,24 %) та при pH 4–9 для Fe_3O_4 (~24,3 %).

Варто зазначити, що при $\text{pH}_0 < 7,5$ спостерігається незначне збагачення водного розчину іонами Ni(II) після контакту з одержаними матеріалами. При цьому значенні pH розчину аналіт знаходяться у вигляді двозарядного катіону в широкому концентраційному інтервалі (0,02–1,00 ммоль/л) (рис. 7).

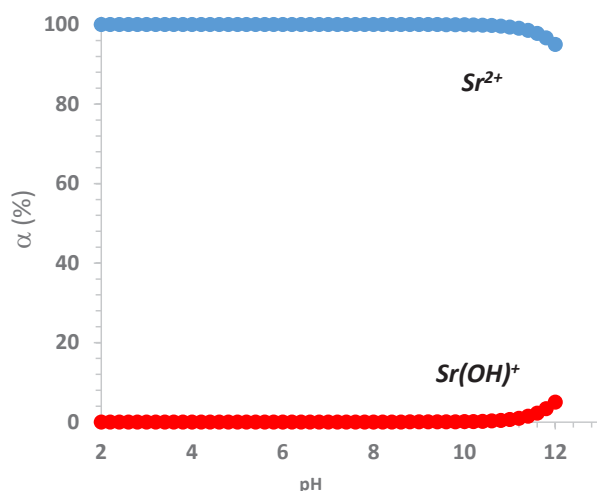


Рис.7. Діаграми розподілу форм знаходження іонів Sr(II) у водному розчині при $C_0(\text{SrCl}_2) = 0,50$ ммоль/л

Fig. 7. Diagrams of the forms distribution of Sr(II) ions in an aqueous solution at $C_0(\text{SrCl}_2) = 0.50$ mmol/L.

Згідно результатів сорбційного вилучення Sr(II) з водних розчинів на Fe_3O_4 було показано, що цей сорбент є зовсім неефективним для зазначеного аналіту у всьому діапазоні досліджених рН розчинів.

3.2.2. Ізотерми сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах. Результати дослідження сорбційної здатності одержаних сорбційних матеріалів відносно іонів Sr(II) та Cs(I) наведено на рис. 8 при $\text{pH}_0 = 6,5$.

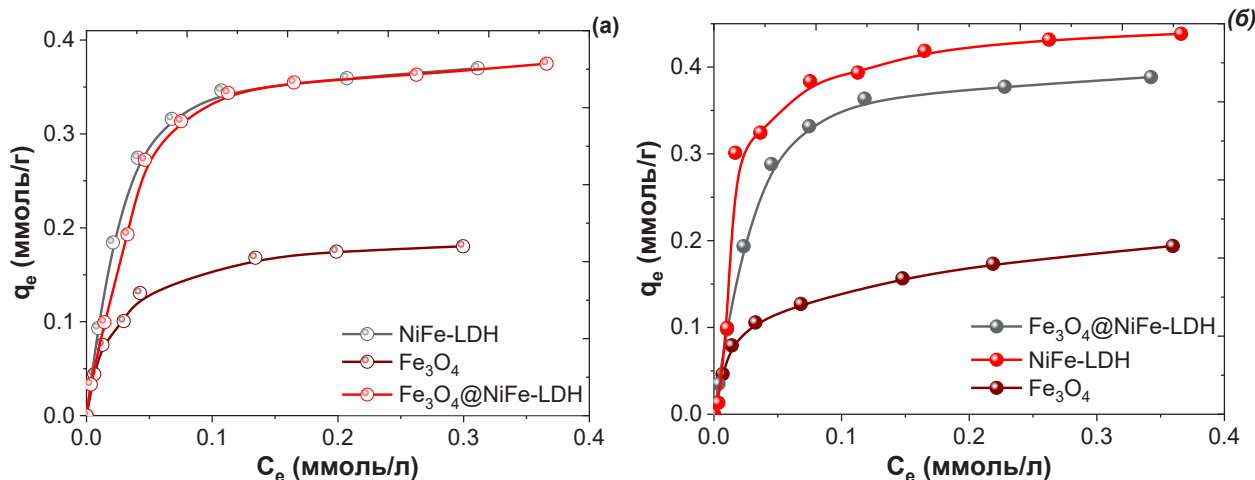


Рис. 8. Ізотерми сорбції іонів Sr(II) (а) та Cs(I) (б) із водних розчинів на магнітних сорбентах та шаруватих подвійних гідроксидах (Умови: $C_0 = 0,05\text{--}1,00$ ммоль/л, час 12 год, $m = 0,0100$ г, $V = 30$ мл, $t = 25^\circ\text{C}$)

Fig. 8. Sorption isotherms of Sr(II) (a) and Cs(I) (b) ions from aqueous solutions on magnetic sorbents and layered double hydroxides (Conditions: $C_0 = 0,05\text{--}1.00$ mmol/L, time 12 h, weight = 0,0100 g, $V = 30$ mL, $t = 25^\circ\text{C}$).

Як видно з рис. 8, ізотерми сорбції іонів Sr(II) та Cs(I) на NiFe-LDH та його нанокмпозитах можна віднести до L-типу [26], що свідчить про високу спорідненість сорбенту і адсорбату та відповідає хемосорбційному механізму взаємодії. Величини сорбції одержаних сорбентів відносно іонів Sr(II) встановлено з горизонтальної ділянки ізотерми адсорбції (рис. 8) і становлять 0,19 ммоль/г або 21,6 мг/г для

Fe_3O_4 , 0,37 ммоль/г або 32,41 мг/г для $Fe_3O_4@NiFe-LDH$, 0,38 ммоль/г або 33,29 мг/г для $NiFe-LDH$.

Проведено математичне моделювання експериментально одержаних ізотерм сорбції за рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха. Розраховані параметри ізотерм сорбції іонів Sr(II) на одержаних адсорбентах у межах моделей Фрейндліха та Ленгмюра узгальнено у **табл. 2**.

Таблиця 2

Параметри лінеаризованих форм ізотерм сорбції іонів Sr(II) на одержаних адсорбентах та їхніх нанокмпозитах у рамках моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Table2.

Fitting of the Langmuir and Freundlich models to adsorption isotherms of obtained samples.

Сорбент	pH ₀	Рівняння Фрейндліха			Рівняння Ленгмюра		
		K_F , ммоль ^{1-1/n} л ^{1/n} /г	1/n	R ²	K_L , л/ммоль	q_{∞} , ммоль/г	R ²
Fe_3O_4	7,0	0,32	0,35	0,9246	45,61	0,19	0,9995
$NiFe-LDH$	7,0	0,87	0,49	0,9069	36,49	0,41	0,9979
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	7,0	0,99	0,51	0,8674	38,71	0,41	0,9965

Примітка: K_F та K_L – константи Фрейндліха та Ленгмюра, відповідно; q_{∞} – ємність моношару; R – коефіцієнт кореляції.

Як видно з табл. 2, використання моделі Ленгмюра краще описує експериментальні дані у всій області досліджуваних концентрацій досліджуваного аналіту, а великі коефіцієнти кореляції вказують на прийнятну математичну відповідність ($R^2 > 0,9965$), що свідчать про участь у поглинанні іонів Sr(II) рівноцінних сорбційних центрів (енергетично еквівалентних і незалежних), тобто поверхня сорбентів є близькою до гомогенної, яка призводить до мономолекулярної сорбції. Однак реальна поверхня сорбенту

як твердої фази скоріше неоднорідна, і залежність енергії взаємодії від ступеня заповнення поверхні аналітом і зазвичай являє собою незначно, але спадаючу функцію. Взаємодія ж адсорбованих іонів радіонукліду між собою існує на будь-якій поверхні і стає більш помітною зі збільшенням ступеня заповнення. Внесок цієї взаємодії в адсорбцію повинен збільшуватися зі збільшенням ступеня заповнення. Ці протилежні ефекти в багатьох випадках компенсують один одного, так що спостережувані

значення величин сорбції в широкому інтервалі ступенів заповнення поверхні шаруватих подвійних гідроксидів можуть залишатися практично постійними, що відображено в значеннях параметрів одержаних за моделлю Ленгмюра. Крім того, реальна зміна величин сорбції може компенсуватися зміною ентропії в системі. Аналіз значень ємностей моношару досліджених сорбентів, розрахованих за допомогою моделі Ленгмюра показав, що їхня сорбційна здатність щодо іонів Sr(II) зростає в ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH} \approx \text{NiFe-LDH}$, що узгоджується з експериментальними даними.

Аналіз значень параметрів емпіричного рівняння Фрейндліха показав (табл. 2), що для більшості з одержаних сорбентів ця модель задовільно описує сорбцію радіонукліду лише в області середніх концентрацій, а найбільш високі значення K_F отримані для сорбції іонів Sr(II) на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$, оскільки модель адсорбції Фрейндліха значною мірою враховує неоднорідність поверхні сорбенту, тобто одержані дані розрахунків можуть свідчити про наявність кількох типів енергетично нерівноцінних активних центрів у складі магнітного наноккомпозиту.

3.2.3. Кінетика сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах. Дослідження кінетики сорбції іонів Sr(II) показали, що рівновага в системі досягається за 20 хвилин (рис. 9). При цьому максимальна величина сорбції корелює з результатами, одержаними з експериментальних ізотерм сорбції (рис. 8). Початкова стадія характеризується високою швидкістю вилучення з подальшим зниженням по мірі зменшення кількості вільних центрів адсорбції та досягненням насичення.

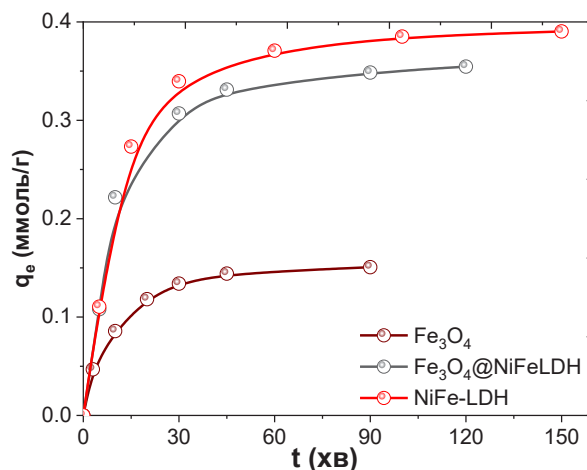


Рис. 9. Кінетичні криві сорбції іонів Sr(II) з водних розчинів на одержаних сорбентах на основі шаруватих подвійних гідроксидів (Умови: $m = 0,01$ г, $C_0 = 1,0$ ммоль/л, $T = 25$ °C)

Fig. 9. Kinetic plots for Sr(II) ions on obtained sorbents from aqueous solution (Conditions: weight = 0,0100g, $C_0 = 1,0$ mmol/L, $T = 25$ °C).

Для повного опису кінетики процесу сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах, який базується на визначенні основного механізму вилучення аналіту, і дозволяє визначити лімітуючу стадію. Для моделювання цього процесу використовували дифузійні моделі внутрішньопористої дифузії (моделі Морріса – Вебера [27]) та зовнішньопористої дифузії (моделі Бойда [28]), моделі псевдопершого порядку Лагергрена [29] та псевдодругого порядку Хо та Маккея [30]. Віднесення кінетичних кривих до одного з типів кінетики дозволяє розраховувати за експериментальними кривими ефективні коефіцієнти дифузії, що являють собою кінетичні коефіцієнти, які враховують як дифузійні особливості транспорту молекул у сорбційній системі, так і процеси, що протікають паралельно у

фазі сорбенту, наприклад, протолізу, сольватації тощо.

Дифузійну модель Бойда доцільно використовувати для опису випадків внутрішньодифузійного лімітування кінетики сорбції та розрахунку ефективних коефіцієнтів дифузії [35]. Таким чином, коефіцієнти дифузії можна розрахувати за такою формулою:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2)$$

де F – ступінь наближення величини сорбції до рівноваги, $F = q_e/q_\infty$; q_e – величина сорбції на момент часу t , ммоль/г; q_∞ – величина адсорбції при досягненні сорбційної рівноваги, ммоль/г; B – кінетичний коефіцієнт, $B = D \cdot \pi^2 / r_0^2$, с^{-1} , с^{-1} ; D – ефективний коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; r_0 – середній радіус зерна сорбенту, см; t – час контакту сорбенту з розчином адсорбату, хв; n – цілі числа 1, 2, 3...

Розрахунок ефективних коефіцієнтів дифузії проводили з використанням залежності F від $t^{1/2}$ [31] за формулою:

$$D = \frac{\pi \cdot r^2}{36} t g \alpha^2.$$

Рівняння моделі Морріса – Вебера [34], що описує внутрішньопористу дифузію, має такий вигляд:

$$q_e = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C,$$

де K_{id} – константа швидкості дифузії, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$; C – параметр, пов'язаний з товщиною приграничного шару, ммоль/г.

Рівняння псевдопершого порядку Лагер-ґрена широко використовують для опису швидкості адсорбції забруднювачів із вод-

них розчинів [36]. У лінійній формі це рівняння виглядає так:

$$\ln(q_\infty - q_e) = \ln q_e - k_1 \cdot t,$$

де k_1 – константа швидкості псевдопершого порядку, хв^{-1} .

Це рівняння описує випадки плівкової дифузії, яка контролює швидкість адсорбції протягом кількох перших хвилин в експериментах із перемішуванням.

Рівняння псевдодругого порядку Хо та Маккея [37] широко використовують для опису кінетичних закономірностей адсорбції. В лінеаризованій формі це рівняння можна зобразити наступним чином:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

де k_2 – константа швидкості сорбції псевдодругого порядку, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$.

Придатність використання кінетичних моделей визначали методом лінеаризації даних у координатах їхніх інтегральних рівнянь та статистичного аналізу з визначенням коефіцієнтів кореляції (R^2).

У рамках дифузійних моделей Морріса – Вебера та Бойда використовують кількісний підхід для первинного розмежування зовнішньо- та внутрішньодифузійного лімітування адсорбції, що передбачає аналіз кінетичних даних у координатах $F = f(t^{1/2})$ та $-\ln(1-F) = f(t)$ відповідно.

Лінеаризація даних у координатах $-\ln(1-F)$ від t з $R^2 > 0,9$ (рис. 10 а) може вказувати на зовнішньодифузійний механізм адсорбції. Для всіх досліджуваних речовин на початковій ділянці кривої спостерігається нелінійна залежність зміни адсорбції від часу, що свідчить про вплив плівкової дифузії на процес сорбції.

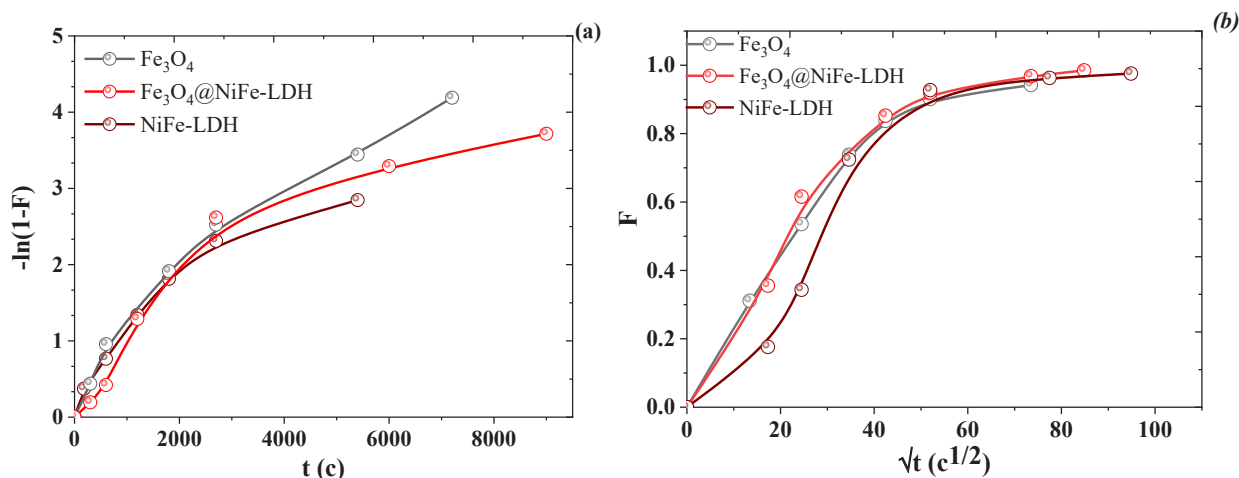


Рис. 10. Кінетичні залежності сорбції сорбентами іонів Sr(II) з водних розчинів з $\text{pH}_0 6,5$ у координатах рівняння Бойда (а) та Морріса – Вебера (б)

Fig. 10. Kinetic plots Sr(II) ions on sorbents from aqueous solutions at pH of 6.5 according to coordinates of the Boyd (a) and Morris – Weber (b) models.

Залежності F від $t^{1/2}$ в координатах рівняння Морріса – Вебера (рис. 10 б) для сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах не є лінійними, що свідчить про змішано-дифузійний механізм кінетики адсорбції, коли процес не може однозначно лімітуватися зовнішньою або внутрішньою дифузією. Це доводить, що дифузія іонів Sr(II) до сорбційних центрів шаруватих подвійних гідроксидів має складний характер. Перша ділянка кривої відповідає швидкій зовнішній дифузії аналіту з розчину до зовнішньої поверхні сорбента. Друга ділянка кривої описує дифузію сорбата із зовнішньої поверхні сорбента в об'єм й відображає близьку до рівноважної стадію сорбції у системі, для якої характерним є уповільнення внутрішньочастинкової дифузії внаслідок заповнення сорбційних центрів та зменшення концентрації іонів радіонукліду у розчині.

Ефективні коефіцієнти дифузії та інші кінетичні параметри було розраховано для

досліджених випадків сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах згідно з дифузійними моделями Морріса – Вебера та Бойда (табл. 3).

Серед одержаних зразків сорбентів коефіцієнти дифузії зростають у ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{NiFe-LDH} < \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$, а, отже, й швидкість дифузії іонів мають таку закономірність, яка відображає відмінності у величинах сорбції, а також пористості зразків. Таким чином, аналіз кінетичних кривих свідчить про те, що швидкості масопереносу на початковій та кінцевій стадіях сорбції іонів Sr(II) суттєво відрізняються. Подібні результати було отримано в дослідженнях, які використовували гідроталькити як сорбенти для Cr(VI) [32], SO_4^{2-} та PO_4^{3-} [33], а також інші неорганічні сорбенти з низкою іонів Cu(II) , Zn(II) , Cr(III) , Pb(II) і т. д. [34]. Дуже низький коефіцієнт дифузії вказує на те, що катіони повільно переносяться через рідку плівку, що оточує частинки, а,

отже, це має впливати на процес адсорбції. Подібним чином було виявлено, що сорбція Cd(II) і Pb(II) на активованому оксиді алюмінію [35] має коефіцієнт дифузії $1,906 \cdot 10^{-10}$ і $1,39 \cdot 10^{-10}$ м²/с відповідно. Моделювання адсорбції є важливим для феноменологічної характеристики процесу та прогнозування поведінки адсорбції в безперервних реакторах і системах більшого

масштабу, сприяючи розробленню процесу та його масштабуванню.

Проведено оброблення отриманих експериментальних даних згідно моделей кінетики сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків, значення констант k_1 , k_2 та q_e^{cal} (табл. 4) для кінетичних даних вилучення іонів Sr(II) на синтезованих сорбентах.

Таблиця 3

Кінетичні параметри сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах розраховані з використанням кінетичних моделей Морріса – Вебера та Бойда

Table 3.

Kinetic parameters for Sr(II) ions on sorbents from aqueous solutions according to the Boyd (a) and Morris – Weber (b) models.

Зразок	Модель Морріса – Вебера			Модель Бойда	
	C (ммоль/г)	K_{id} (ммоль·г ⁻¹ с ^{-1/2})	R ²	D, см ² /с	B, с ⁻¹
Fe_3O_4	0,0106	0,0213	0,9985	$5,76 \cdot 10^{-19}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$
	0,8021	0,0019	0,999		
NiFe-LDH	0,0196	0,0189	0,8989	$2,16 \cdot 10^{-18}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
	0,869	0,0012	0,9755		
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	0,0237	0,0205	0,9789	$5,15 \cdot 10^{-18}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$
	0,867	0,0020	0,9909		

Таблиця 4

Кінетичні параметри сорбції іонів Sr(II) на синтезованих сорбентах для моделі псевдопершого та псевдодругого порядку при pH₀ = 7,0

Table 4.

Kinetic parameters of sorption of Sr(II) ions on synthesized sorbents for the pseudo-first and pseudo-second order models at pH₀ = 7.0.

Зразок	q_e^{exp} (ммоль/г)	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
		q_e^{cal} (ммоль/г)	k_1 (хв ⁻¹)	R ²	q_e^{cal} (ммоль/г)	k_2 (г·ммоль ⁻¹ хв ^{-1/2})	R ²
Fe_3O_4	0,19	0,10	0,0309	0,8666	0,16	0,1997	0,9927
NiFe-LDH	0,38	0,26	0,0253	0,8618	0,43	0,182	0,9777
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	0,37	0,27	0,014	0,7633	0,44	0,352	0,9963

Рівняння псевдопершого порядку адекватно визначає закономірності сорбції на початкових етапах (до 10 хв) адсорбційного процесу (табл. 4.), коли значний вплив на процес має явище плівкової дифузії. Вочевидь, збільшення концентрації іонів Sr(II) біля поверхні та в міжшаровому просторі сорбентів у початкові моменти процесу ($F \leq 0,5$) за невисоких ступенів заповнення сорбційних центрів матеріалів адсорбційний простір провокує дифузію молекул адсорбату всередину міжшарового простору сорбенту під впливом градієнта концентрації аналіту у водному розчині. Крім того, розраховані значення величин q_e^{cal} , визначені за рівнянням Лагергрена, суттєво відрізняються від відповідних експериментальних величин (q_e^{exp}) (табл. 4).

Було встановлено, що всі експериментальні дані в координатах рівняння псевдодругого порядку протягом всього експерименту описано з високою точністю. Таким чином, кінетична модель псевдодругого порядку краще описує сорбцію Sr(II) синтезованими сорбентами, ніж модель псевдопершого порядку.

ВИСНОВКИ. Методом співосадження компонентів за гідротермальних умов синтезовано серію шаруватих подвійних гідроксидів ряду гідроталькиту, що містять у позиціях дво- та тризарядні іони металів у структурі бруситоподібних шарів катіони Ni(II) та Fe(III) відповідно, а також нанокласти на їхній основі. Одержані сорбенти використано для вивчення сорбції Sr(II) та Cs(I) із водних розчинів залежно

від їхньої вихідної концентрації, рН середовища та тривалості контакту фаз. Встановлено, що найбільш ефективна сорбція іонів Sr(II) відбувається при рН 5–9 для NiFe-LDH (~99,50 %), при рН 6–8 для $Fe_3O_4@NiFe-LDH$ (~46, 24 %) та при рН 4–9 для Fe_3O_4 (~24,3 %). Аналіз кінетичних кривих із використанням моделей Лагергрена, Хо та МакКея, Бойда та Вебера – Морріса показав, що процес сорбції Sr(II) на одержаних шаруватих подвійних гідроксидах та їхніх нанокластих описують кінетичною моделлю псевдодругого порядку. За моделями Ленгмюра та Фрейндліха розраховано параметри рівноважної сорбції Sr(II) на усіх синтезованих сорбентах. Вивчено сорбцію іонів Sr(II) з їхніх індивідуальних розчинів при рН 6.5–7.0. Таким чином, використання цих сорбентів є перспективним для дезактивації від Cs(I) та Sr(II) великих обсягів радіоактивно забруднених вод на відміну від традиційних природних алюмосилікатів.



Дослідження проведено за фінансової підтримки держбюджетної теми «Поліфункціональні сорбенти та їхні композити для видалення радіонуклідів та важких металів із різноманітних водних середовищ» (р/н 0118U003018) та гранту Міністерства економіки та конкурентоспроможності Іспанії MINECO (MCI-21-PID2020-113558RB-C41).

Конфлікт інтересів. Конфлікт інтересів відсутній.

SORBENTS BASED ON THE Ni,Fe-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND ITS MAGNETIC NANOCOMPOSITES FOR DEACTIVATION AND PRECONCENTRATION OF Cs(I) AND Sr(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS.

**T.S. Hubetska, V.Ya. Demchenko,
N.G. Kobylinska***

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Science of Ukraine,
42 Akad. Vernadsky Blvd, Kyiv, 03142, Ukraine,
e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua*

The synthesis and comparative evaluation of the adsorption capacity in relation to Sr(II) and Cs(I) ions of the carbonate form of Ni(II)/Fe(III)-layered double hydroxides (*NiFe-LDH*) and their nanocomposites was carried out. At first, Fe_3O_4 nanoparticles having a crystallite size of 20–50 nm were obtained by Fe(III) precursors. In the second step, Fe_3O_4 nanoparticles were embedded in *NiFe-LDH* matrix by the co-precipitation at hydrothermal conditions and subsequent condensation of the basic solution containing Fe_3O_4 nanoparticles. The influence of the physicochemical parameters of the synthesized sorbents on the efficiency of magnetic solid phase extraction of these radionuclides from aqueous solutions was investigated. Their effectiveness in extracting Sr(II) and Cs(I) ions with a change in the pH of the aqueous medium was evaluated, as well as sorption isotherms on the obtained sorbents at pH_0 4.5–5.0 were obtained, and their analysis and processing were carried out to establish the mechanism of sorption extrac-

tion at all levels of filling of the sorption layer with analytes. Equilibrium adsorption data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherm models. Of the models tested, Langmuir isotherm expressions were found to give better fit to the experimental data compared to the Freundlich model. The applicability of mathematical models for estimating the kinetic patterns of sorption of radionuclides on *NiFe-LDH* and their magnetic nanocomposites was analyzed. The adequacy of the Boyd and Morris – Weber diffusion models in the initial section (up to $F = 0.4$ – 0.6) of the kinetic curves is shown. Kinetically, the growth of effective diffusion coefficients and adsorption rate constants is observed in the series: $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{NiFe-LDH} < \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$, and the pseudo-second-order kinetic model most accurately reflects the patterns of sorption of these radionuclides. Due to high sorption efficiency and manufacturability, the obtained sorbents are promising for water purification from radioactive pollutants.

Key words: *sorbents, radionuclides, magnetic solid phase extraction, hydrotalcite, magnetite.*

ЛІТЕРАТУРА

1. Gudkov D.I., Kuzmenko M.I., Kaglyan A.E., Klenus V.G., Kireev S.I., Nazarov A.B., Zub L.N. Peculiarities of radionuclides distribution in the main components of aquatic ecosystems within the Chernobyl accident exclusion zone. *Aquatic Ecosystem Research Trends*. 2009. P. 383.
2. Ahamdach N. Strontium-90 Migration to Groundwater from Radioactive Waste Dump Site “Red Forest”, Problems of Chernobyl Exclusion Zone. 2001.7. P. 20–31.
3. Konoplev A., Golosov V., Laptev G., Nanba K., Onda Y., Takase T., Wakiyama Y., Yoshimura K.

- Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *J. Environ. Radioact.*, 2016. 151(Part 3). pp. 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.019>
4. Filguerias A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Environ Monitor.* 2002. 4. pp. 823–857.
 5. Zhang X., Gu P., Liu Y. Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. *Chemosphere.* 2019. 215. pp. 543–553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.029>
 6. Handbook of Layered Materials. Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
 7. Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications. Ed. by Sherman I.T. Nova Science Publishers, New York, 2015. P. 115.
 8. Tachi Y., Sato T., Takeda Ch., Ishidera T., Fujiwara K., Iijima K. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 2: Sorption and fixation behaviors and their relationship to sediment properties. *Sci. Total Environ.* 2020. 724. P. 138097. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097>
 9. Kobylinska N.G., Puzyrnaya L.M., Pshinko G.M. Layered Double Hydroxides as Promising Adsorbents for Purification of Radioactive Polluted Water: A Review. *Theor. Exp. Chem.* 2022. 58(4). pp. 221–239. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09739-0>
 10. Kameda T., Shimmyo T., Yoshioka T. Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid by coprecipitation: Uptake of rare-earth metal ions from aqueous solutions. *RSC Adv.* 2014. Vol 4. pp. 45995–46001.
 11. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid: kinetic and equilibrium studies. *RSC Adv.* 2015. 5. pp. 79447–79455. <https://doi.org/10.1039/C5RA12807B>
 12. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by LiAl layered double hydroxides intercalated with ethylenediaminetetraacetate. *Mater. Chem. Phys.* 2016. 177. pp. 8–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.015>
 13. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Synthesis of Li–Al layered double hydroxide intercalated with amino tris-(methylenephosphonic acid) and kinetic and equilibrium studies of the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} ions. *Appl. Surf. Sci.* 2016. 366. pp. 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.064>
 14. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Kinetic and equilibrium studies on the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *J. Industrial. Eng. Chem.* 2016. 36. pp. 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.023>
 15. Chen L., Tu Q., Yang X., Hu X., Sun X., Li H. MgAl Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism Chemistry. *Mater. Sci.* 2020. 5(36). pp. 11299–11304/ <https://doi.org/10.1002/slct.202003011>
 16. Besserguenev V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., O'Hare D., Isupov V.P., Tolochko B.P. Synthesis and structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chem. Mater.* 1997. 9. pp. 241–247.
 17. Chen J., Yuan H., Yu J. Regulating lithium extraction based on intercalated SO_4^{2-} in Li/Al-LDHs. *J. Col. Interf. Sci.* 2023. 649. pp. 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.165>
 18. Koilraj P., Kamura Y., Sasaki K. Carbon-Dot-Decorated Layered Double Hydroxide Nanocomposites as a Multifunctional Environmental Material for Co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from Aqueous Solutions. *ACS Sust.*

- Chem. Eng.* 2017. 5(10). pp. 9053–9064.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01979>
19. Guo B., Kamura Y., Koilraj P., et al. Co-sorption of Sr^{2+} and SeO_4^{2-} as the surrogate of radionuclide by alginate-encapsulated graphene oxide-layered double hydroxide beads. *Environ. Res.* 2020. 187. P. 109712.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109712>.
 20. Chen J., Wang F., Huang K., Liu Y., Liu S. Preparation of Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable morphology. *J. Alloys Compd.* 2009. 475 (1–2). pp. 898–902.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.064>
 21. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. 56(10). pp. 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
 22. Yung S.K., Pinnavaia T.J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 1995. 7(2). pp. 348–354.
 23. Hernandez-Moreno J.M., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Phys. Chem. Miner.* 1985. 12. pp. 34–38
 24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley, New York. 1978. pp. 283–380.
 25. Jeong U., Teng X., Wang Y., et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* 2007. 19(1). pp. 33–60.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600674>
 26. Giles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption, Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids *J. Chem. Soc.* 1960. pp. 3973–3993.
 27. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, 1963. 89(2). pp. 31–60.
 28. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947. 69(11). pp. 2836–2848
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
 29. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898. 21. pp. 1–39.
 30. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 1999. 34(5). pp. 451–46.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
 31. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. 75. pp. 589–597.
 32. Zhang Z., Liao M., Zeng H.-Y., Xu S., Liu X., Du J., Zhu P., Huang Q. Temperature effect on chromium(VI) removal by Mg/Al mixed metal oxides as adsorbents. *Appl. Clay Sci.* 2014. 102. pp. 246–253.
 33. Iftekhhar S., Kucuk M.E., Srivastava V., Repo E., Sillanpaa M. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere.* 2018. 209. pp. 470–479.
 34. Gupta S. S., Bhattacharyya K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2011. 162. pp. 39–58.
[doi:10.1016/j.cis.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004)
 35. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous solution on Activated Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. 333. pp. 14–28.

REFERENCES

1. Gudkov D.I., Kuzmenko M.I., Kaglyan A.E., Klenus V.G., Kireev S.I., Nazarov A.B., Zub L.N. Peculiarities of radionuclides distribution in the main components of aquatic ecosystems within the Chernobyl accident exclusion zone. *Aquatic Ecosystem Research Trends.* 2009. 383.
2. Ahamdach N. Strontium-90 Migration to Groundwater from Radioactive Waste Dump

- Site “Red Forest”. *Problems of Chernobyl Exclusion Zone*. 2001. 7: 20–31.
3. Konoplev A., Golosov V., Laptev G., Nanba K., Onda Y., Takase T., Wakiyama Y., Yoshimura K. Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *J. Environ. Radioact.* 2016. **151**(3): 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.019>
 4. Filguerias A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Environ Monitor.* 2002. **4**: 823–857.
 5. Zhang X., Gu P., Liu Y. Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. *Chemosphere*. 2019. **215**: 543–553 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.029>
 6. Handbook of Layered Materials. Ed. by S.M. Auerbach K.A. Carrado P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
 7. Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications. Ed. By Sherman I.T. Nova Science Publishers: New York. 2015. 115.
 8. Tachi Y., Sato T., Takeda Ch., Ishidera T., Fujiwara K., Iijima K. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 2: Sorption and fixation behaviors and their relationship to sediment properties. *Sci. Total Environ.* 2020. **724**: 138097. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097>
 9. Kobylinska N.G., Puzyrnaya L.M., Pshinko G.M. Layered Double Hydroxides as Promising Adsorbents for Purification of Radioactive Polluted Water: A Review. *Theor. Exp. Chem.* 2022. **58**(4): 221–239. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09739-0>.
 10. Kameda T., Shimmyo T., Yoshioka T. Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid by coprecipitation: Uptake of rare-earth metal ions from aqueous solutions. *RSC Adv.* 2014. **4**: 45995–46001.
 11. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetraminehexaacetic acid: kinetic and equilibrium studies. *RSC Adv.* 2015. **5**: 79447–79455. <https://doi.org/10.1039/C5RA12807B>
 12. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by LiAl layered double hydroxides intercalated with ethylenediaminetetraacetate. *Mater. Chem. Phys.* 2016. **177**: 8–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.015>.
 13. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Synthesis of Li–Al layered double hydroxide intercalated with amino tris-(methylene phosphonic acid) and kinetic and equilibrium studies of the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} ions. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **366**: 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.064>
 14. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Kinetic and equilibrium studies on the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *J. Industrial. Eng. Chem.* 2016. **36**: 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.023>
 15. Chen L., Tu Q., Yang X., Hu X., Sun X., Li H. Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism Chemistry. *Mater. Sci.* 2020. **5**(36): 11299–11304. <https://doi.org/10.1002/slct.202003011>
 16. Besserguenev V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., O'Hare D., Isupov V.P., Tolochko B.P. Synthesis and structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ {X = Cl, Br, NO_3 } and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chem. Mater.* 1997. **9**: 241–247.
 17. Chen J., Yuan H., Yu J. Regulating lithium extraction based on intercalated SO_4^{2-} in Li/Al-LDHs *J. Col. Interf. Sci.* 2023. **649**: 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.165>
 18. Koilraj P., Kamura Y., Sasaki K. Carbon-Dot-Decorated Layered Double Hydroxide Nanocomposites as a Multifunctional Environmental

- Material for Co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from Aqueous Solutions. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. **5**(10): 9053–9064.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01979>
19. Guo B., Kamura Y., Koilraj P., et al. Co-sorption of Sr^{2+} and SeO_4^{2-} as the surrogate of radionuclide by alginate-encapsulated graphene oxide-layered double hydroxide beads. *Environ. Res.* 2020. **187**:109712.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109712>.
20. Chen J., Wang F., Huang K., Liu Y., Liu S. Preparation of Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable morphology. *J. Alloys Compd.* 2009. **475**(1–2): 898–902.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.064>
21. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**(10): 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
22. Yung S.K., Pinnavaia T.J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 1995. **7**(2): 348–354.
23. Hernandez-Moreno J.M., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Miner.* 1985. **12**: 34–38.
24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley. New York. 1978. 283–380.
25. Jeong U., Teng X., Wang Y., et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv Mater.* 2007. **19**(1): 33–60.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600674>
26. Giles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption, Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1960. 3973–3993.
27. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. **89**(2): 31–60.
28. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 1947. **69**(11): 2836–2848.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
29. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898. **21**: 1–39.
30. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 1999. **34**(5): 451–46.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
31. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. **75**: 589–597.
32. Zhang Z., Liao M., Zeng H.-Y., Xu S., Liu X., Du J., Zhu P., Huang Q. Temperature effect on chromium(VI) removal by Mg/Al mixed metal oxides as adsorbents. *Appl. Clay Sci.* 2014. **102**: 246–253.
33. Iftekhhar S., Kucuk M.E., Srivastava V., Repo E., Sillanpaa M. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere.* 2018. **209**: 470–479.
34. Gupta S. S., Bhattacharyya K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2011. **162**: 39–58.
[doi:10.1016/j.cis.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004)
35. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous solution on Activated Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **333**:14–28.

Стаття надійшла 10.11.2023