

УДК: 546.650:628.168.2

Г.Н. Пшинко^{1*}, Л.Н. Пузырная¹, А.А. Косоруков¹, Б.П. Яцик¹, В.С. Шунков²

¹Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

²Винницкий национальный медицинский университет им. М.И. Пирогова, г. Винница, Украина

СОРБЦИЯ Eu(III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ Zn,Al- И Mg,Al-СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ ЦИТРАТ-ИОНАМИ, И ИХ МАГНИТНЫМИ ФОРМАМИ

Исследовано сорбционное извлечение Eu(III) из водных сред Zn,Al- и Mg,Al-слоистыми двойными гидроксидами (СДГ), интеркалированными цитрат-ионами, и их композитами с магнитными свойствами. Показано, что типичные для природных вод катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) практически не влияют на эффективность очистки воды от Eu(III), а гумусовые кислоты даже повышают ее при использовании композитных материалов. Определены условия извлечения Eu(III) (рН водной среды, кинетика сорбции, доза сорбента, влияние макрокомпонентов водных сред органической и неорганической природы). Установлено, что сорбционное равновесие достигается на исследуемых образцах цитратных форм СДГ и их композитах с магнитными свойствами через 1 ч контакта водного раствора с твердой фазой сорбентов. На основе параметров кинетических моделей и коэффициентов линейной корреляции для данных форм СДГ показано, что сорбция Eu(III) наиболее достоверно описывается моделью псевдвторого порядка во всем диапазоне продолжительности сорбции в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на преобладающий механизм извлечения Eu(III) за счет хемосорбции, а значения равновесной адсорбции, рассчитанные теоретически на основе модели псевдвторого порядка, хорошо согласуются с полученными экспериментально. Изотермы сорбции Eu(III) на цитратных формах Zn,Al- и Mg,Al-СДГ и их магнитных композитах обработаны в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра и установлено, что указанные модели сорбции удовлетворительно описывают экспериментальные данные (коэффициенты корреляции $\geq 0,99$). Рассчитаны формы нахождения Eu(III) в водных растворах (в присутствии цитрат-ионов и природных органических лигандов – фульвокислот) при разных величинах рН. Высказано предположение о механизме удаления Eu(III) из водных сред. Анализ полученных данных дает основание рекомендовать исследованные материалы как эффективные сорбенты радионуклидов-комплексообразователей для очистки загрязненных поверхностных вод и жидких радиоактивных отходов при использовании сорбционной технологии с отделением шламов магнитной сепарацией.

Ключевые слова: очистка воды, сорбция, европий (III), слоистый двойной гидроксид, цитрат-ион, нанокомпозит, магнитная сепарация.

* Для листування: *pshinko@ukr.net

16. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. Hybrid inorganic/organic composites of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation. *Mater. Res. Bull.* 2009. 44. P. 840–845.
17. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 1990. 29 (26). P. 5201–5207.
18. Prevot V., Forano C., Besse J.P., Abraham F. Syntheses and Thermal and Chemical Behaviors of Tartrate and Succinate Intercalated Zn₃Al and Zn₂Cr Layered Double Hydroxides. *Ibid.* 1998. 37. P. 4293–4301.
19. Zhang J., Zhang F., Ren L., Evans D.G., Duan X. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. *Mater. Chem. Phys.* 2004. 85, N1. P. 207–214.
20. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S. The Natural of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral. *J. Catalysis.* 1986. 101. P. 352–359.
21. Li R., Wang J.J., Zhou B. et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Sci. Total Environ.* 2016. 559. P. 121–129.
22. Tronto J., Reis M.J.D., Silverio F., Balbo V.R., Marchetti J.M., Valim J.B. In vitro release of citrate anions intercalated in magnesium aluminium layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. 65. P. 475–480.
23. Puzyrnaya L.N., Shunkov V.S., Pshinko G.N., Kosorukov A.A. Magnetic sorbents for removing U(VI) from aqueous media. *Radiochem.* 2018. 60, N3. P. 281–286.
24. Shou J., Jiang C., Wanga F., Qiu M., Xu Q. Fabrication of Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater. *J. Mol. Liq.* 2015. 207. P. 216–223.
25. Koilraj P., Sasaki K. Fe₃O₄/MgAl-NO₃ layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate. *J. Environ Chem. Eng.* 2016. 4, N1. P. 984–991.
26. Zhang X., Wang J., Li R., Dai Q., Gao R., Liu Q., Zhang M. Preparation of Fe₃O₄@C@Layered double hydroxide composite for magnetic separation of uranium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. 52. P. 10152–10159.
27. Zhang X., Ji L., Wang J. et al. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Mg-Al layered double hydroxide intercalated with citrate: Kinetic and thermodynamic investigation. *Colloids Surf., A.* 2012. 414. P. 220–227.
28. Mahmoud M.R., Someda H.H. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with sodium lauryl sulfate as a sorbent for ^{152,154}Eu from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. 292. P. 1391–1400.
29. Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Yatsik B.P., Zub V.Ya., Kosorukov A.A. Extraction of U(VI) from aqueous media with layered Zn,Al and Mg,Al double hydroxides intercalated with citrate ions and with their magnetic nanocomposites. *Radiochem.* 2020. 62, N1. P. 50–61.
30. Upor E., Mokhai M., Novak D. *Fotometricheskie metody opredeleniya sledov neorganicheskikh soedineniy.* Moskva. 1985. 360 s.
31. Ho Y.S., McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 2000. 34, N3. P. 735–742.
32. Kornilovich B.Yu., Masko A.N., Pshinko G.N., Spasenova L.N. Vliyanie fulvokislota na sorbtivnost' Eu(III) mineralnymi komponentami pochvy. *Radiokhimiya.* 1997. 39, N4. C. 370–374.
33. Pshinko G., Spasenova L., Kornilovich B. Complexation and Sorption of Europium(III) ions onto clay minerals in the presence of fulvic acids. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2004. 22, N8. P. 629–638.

Received 12.02.2020

Revised 19.02.2020

Accepted 25.02.2020

Г.М. Пшінко^{1*}, Л.М. Пузирна¹, О.О. Косоруков¹, Б.П. Яцик¹, В.С. Шунков²

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м.Київ;

²Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова, м. Вінниця, Україна

*pshinko@ukr.net

СОРБЦІЯ Eu (III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ Zn,Al- І Mg,Al-ШАРУВАТИМИ ПОДВІЙНИМИ ГІДРОКСИДАМИ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИМИ ЦИТРАТ-ІОНАМИ, І ЇХ МАГНІТНИМИ ФОРМАМИ

Досліджено сорбційне вилучення Eu(III) з водних середовищ Zn,Al- і Mg,Al- шаруватими подвійними гідроксидами (ШПГ), інтеркальованими цитрат-іонами і їх композитами з магнітними властивостями. Показано,

що типові для природних вод катіони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) практично не впливають на ефективність очищення води від $\text{Eu}(\text{III})$, а гумусові кислоти навіть підвищують її при використанні композитних матеріалів. Визначено умови вилучення $\text{Eu}(\text{III})$ (рН водного середовища, кінетика сорбції, доза сорбенту, вплив макрокомпонентів водних середовищ органічної і неорганічної природи). Встановлено, що сорбційна рівновага досягається на досліджуваних зразках цитратних форм ШПГ і їх композитах з магнітними властивостями через 1 год контакту водного розчину з твердою фазою сорбентів. На основі параметрів кінетичних моделей і коефіцієнтів лінійної кореляції для даних форм ШПГ показано, що сорбція $\text{Eu}(\text{III})$ найбільш вірогідно описується моделлю псевдодругого порядку у всьому діапазоні тривалості сорбції на відміну від моделі псевдопершого порядку. Це вказує на переважаючий механізм вилучення $\text{Eu}(\text{III})$ за рахунок хемосорбції, а значення рівноважної адсорбції, розраховані теоретично на основі моделі псевдодругого порядку, добре узгоджуються з отриманими експериментально. Ізотерми сорбції $\text{Eu}(\text{III})$ на цитратних формах Zn,Al - і Mg,Al -ШПГ і їх магнітних композитах оброблені відповідно до рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра і встановлено, що зазначені моделі сорбції задовільно описують експериментальні дані (коефіцієнти кореляції $\geq 0,99$). Розраховано форми знаходження $\text{Eu}(\text{III})$ у водних розчинах, в присутності цитрат-іонів і природних органічних лігандів – фульвокислот, при різних рН водного розчину. Висловлено припущення про механізм видалення $\text{Eu}(\text{III})$ з водних середовищ. Аналіз отриманих даних дає підставу рекомендувати досліджені матеріали як ефективні сорбенти радіонуклідів-комплексоутворювачів для очищення забруднених поверхневих вод і рідких радіоактивних відходів при використанні сорбційної технології з відокремленням шламів магнітною сепарацією.

Ключові слова: очистка води, сорбція, европій (III), шаруватий подвійний гідроксид, цитрат-іон, нанокompозит, магнітна сепарація.

G.N. Pshinko^{1}, L.N. Puzyrnaya¹, A.A. Kosorukov¹, B.P. Yatsik¹, V.S. Shunkov²*

¹A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv

²Vinnitsa National Medical University. E. Pirogov, Vinnitsa, Ukraine

*pshinko@ukr.net

SORPTION OF $\text{Eu}(\text{III})$ FROM AQUEOUS MEDIA Zn,Al - AND Mg,Al -LAYERED DOUBLE HYDROXIDES, INTERCALATED WITH CITRATE IONS, AND THEIR MAGNETIC FORMS

The sorption extraction of $\text{Eu}(\text{III})$ from aqueous media of Zn,Al and Mg,Al -layered double hydroxides intercalated with citrate ions, and their composites with magnetic properties was studied. It is shown that cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), typical of natural waters, practically do not affect the efficiency of water purification from $\text{Eu}(\text{III})$, and humic acids even increase it when using composite materials. The conditions for the extraction of $\text{Eu}(\text{III})$ were determined (pH of the aqueous medium, sorption kinetics, sorbent dose, the influence of macrocomponents of aqueous media of organic and inorganic nature). It was found that sorption equilibrium is achieved on the studied samples of citrate forms of LDH and their composites with magnetic properties after 1 h of contact of the aqueous solution with the solid phase of the sorbents. Based on the parameters of kinetic models and linear correlation coefficients for these LDH forms, it was shown that $\text{Eu}(\text{III})$ sorption is most reliably described by a pseudo-second order model in the entire range of sorption durations, in contrast to the pseudo-first order model. This indicates the prevailing mechanism for the extraction of $\text{Eu}(\text{III})$ due to chemisorption, and the equilibrium adsorption values calculated theoretically on the basis of a pseudo-second order model are in good agreement with experimental data. The sorption isotherms of $\text{Eu}(\text{III})$ on the citrate forms of Zn,Al and Mg,Al -LDH and their magnetic composites were processed in accordance with the Freundlich and Langmuir equations and it was found that these sorption models satisfactorily describe the experimental data (correlation coefficients ≥ 0.99). The forms of the presence of $\text{Eu}(\text{III})$ in aqueous solutions are calculated, in the presence of citrate ions and natural organic ligands – fulvic acids, at different pH of the aqueous solution. An assumption has been made on the mechanism of removal of $\text{Eu}(\text{III})$ from aqueous media. An analysis of the obtained data gives grounds to recommend the studied materials as effective sorbents of radionuclide complexing agents for the purification of contaminated surface water and liquid radioactive waste using sorption technology with magnetic separation of sludge.

Keywords: water treatment, sorption, europium (III), layered double hydroxide, citrate-ion, nanocomposite, magnetic separation.