



УДК 54.05

## Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов

Марченко Л.А., Марченко А.А.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар*

Поступила в редакцию 5.09.2009 г.

### Аннотация

Разработана методика синтеза новых сорбентов на основе гидроксидов магния и алюминия. Установлен их качественный и количественный состав, приведены основные характеристики. Исследован механизм сорбции хрома (VI) и свинца (II) синтезированными сорбентами. Показана возможность применения сорбентов на основе совместно-осажденных гидроксидов магния и алюминия для очистки сточных вод, содержащих хром (VI) и свинец (II). Установлено, что в процессе эксперимента происходит адсорбция ионов кадмия и меди до норм ПДК.

**Ключевые слова:** сорбция, сорбенты, очистка, синтез, механизмы, тяжелые металлы, гидроксиды, совместное осаждение, примеси, токсичность

The technique of synthesis of new sorbents on a basis hydroxides magnesium and aluminium is developed. Their qualitative and quantitative structure is established, the basic characteristics are resulted. The mechanism sorption chrome (VI) and lead is investigated (II) synthesised sorbents. Possibility of application of sorbents on the basis of in common-besieged hydroxides magnesium and aluminium for the sewage treatment, containing chrome (VI) and lead (II) is shown. Found that the experiment is the adsorption of cadmium and copper ions to the rules of the MAC.

**Keywords:** sorbents, clearing, synthesis, mechanisms, heavy metals, hydroxides, joint sedimentation, impurity, toxicity

### Введение

Необходимость поиска новых методов очистки сточных вод обусловлена рядом причин: отсутствием количественных аналитических методов определения всех токсических соединений; разнородным характером взаимодействия отдельных компонентов в смеси; вторично образуемыми соединениями, которые могут быть более токсичными, чем анализируемые вещества. Кроме того, большинство существующих методов очистки воды требуют применения дефицитных реагентов, которые изменяют ее физико-химический состав, а повышенная минерализация воды вредна как для живых организмов, так и для большинства технологических процессов.

Актуальной задачей является синтез новых модифицированных неорганических сорбентов со слоистым типом структуры на основе гидроксидов алюминия и магния, высокоселективных к ионам тяжелых металлов. Их отличает

сорбционная емкость, практически идентичная гранулированным аналогам, лучшие кинетические свойства, минимальное сопротивление потоку раствора при сорбции в динамических условиях, а главное, большие возможности модификации с целью придания им селективности.

### Экспериментальная часть

Удобной матрицей для синтеза сорбентов является  $Mg(OH)_2$ , который обладает слоистой структурой бруситового типа. Хотя исходный гидроксид почти не проявляет сорбционных свойств, изоморфное замещение части ионов магния в структуре брусита ионами других металлов, в частности, алюминия, хрома или железа может привести к резкому возрастанию сорбционных свойств. В качестве сорбируемых ионов выбраны ионы хрома (VI), свинца, меди, и кадмия, содержание которых в сточных водах предприятий достаточно велико.

Синтез гидроксидов алюминия и магния и систем на их основе проводили путем одновременного сливания в пятикратный объем воды 1 н водных растворов нитратов алюминия и магния и осадителя - 1н раствора гидроксида натрия со скоростью 3-4 мл в минуту. Полученный раствор перемешивали магнитной мешалкой. При этом поддерживалось постоянное значение рН осаждения в течение всего процесса: так, осаждение гидроксида алюминия проводили при рН 8,6, гидроксида магния при рН 9,7, для СОГ(совместно-осажденных гидроксидов) рН-9,7-10,7. При получении систем СОГ непрерывным способом концентрацию солей металлов подбирали таким образом, чтобы их соотношение составило, соответственно, 80:20 %, 50:50% и 20:80%.

Преимущество непрерывного способа осаждения заключается в том, что при сливании исходных растворов одновременно и по каплям поддерживается постоянство рН раствора, не создаются условия для местных пересыщений, что позволяет получать осадки вполне определенного состава, не содержащие примесей основных солей.

Содержание алюминия и магния в смеси контролировали рентгенофлуоресцентным методом.

Для более полной характеристики структуры исследуемых систем СОГ проведен рентгенофазовый анализ, позволивший проанализировать штрихдиаграммы полученных образцов. Гранулирование материалов проводили методом высушивания при  $393 \pm 2K$ . Основную фракцию гранулированных материалов составляли частицы с размером 2,5-3мм. Образцы индивидуальных и совместно осажденных гидроксидов, подсушенные при определенной температуре, измельчали в агатовой ступке и уплотняли в кюветах, в которых проводили съемку.

Для идентификации полученных осадков использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения синтезированных образцов сняты в области частот  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде пасты в вазелиновом масле.

Для исследования пористости исследуемых гидроксидов нами была использована ртутно-порометрическая установка П-3М, состоящая из комплекта порометров низкого и высокого давления. Давление, оказываемое на образец, варьировалось в пределах  $0,3-2500 \text{ кг/см}^2$ , что позволило исследовать эффективные радиусы пор в интервале от 30 до  $260000 \text{ \AA}^0$  (26 мкм).

## Результаты и их обсуждение

Полученные данные эксперимента указывают на то, что в процессе соосаждения алюминат магния не образуется ни при каких мольных соотношениях солей магния и алюминия, так как все штрихдиаграммы содержат слабые рефлексы, принадлежащие индивидуальным гидроксидам (рис. 1 (в) и (г)).

Введение Al(III) в состав гидроксида магния должно усиливать ковалентное взаимодействие гидроксидов и тем самым способствовать поглощению Cr(VI) и Pb(II).

Al(III) внедряется в межслоевые пространства бруситовой структуры, расширяет ее и стабилизируется в таком состоянии. При определенных соотношениях Al(III)-Mg(II) в межслоевых пространствах остается место для сорбируемых анионов. Обнаружен также эффект, связанный с выходом части ионов Al(III) из межслоевых пространств структуры под действием раствора щелочи, что приводит к росту сорбционной емкости смешанного гидроксида.

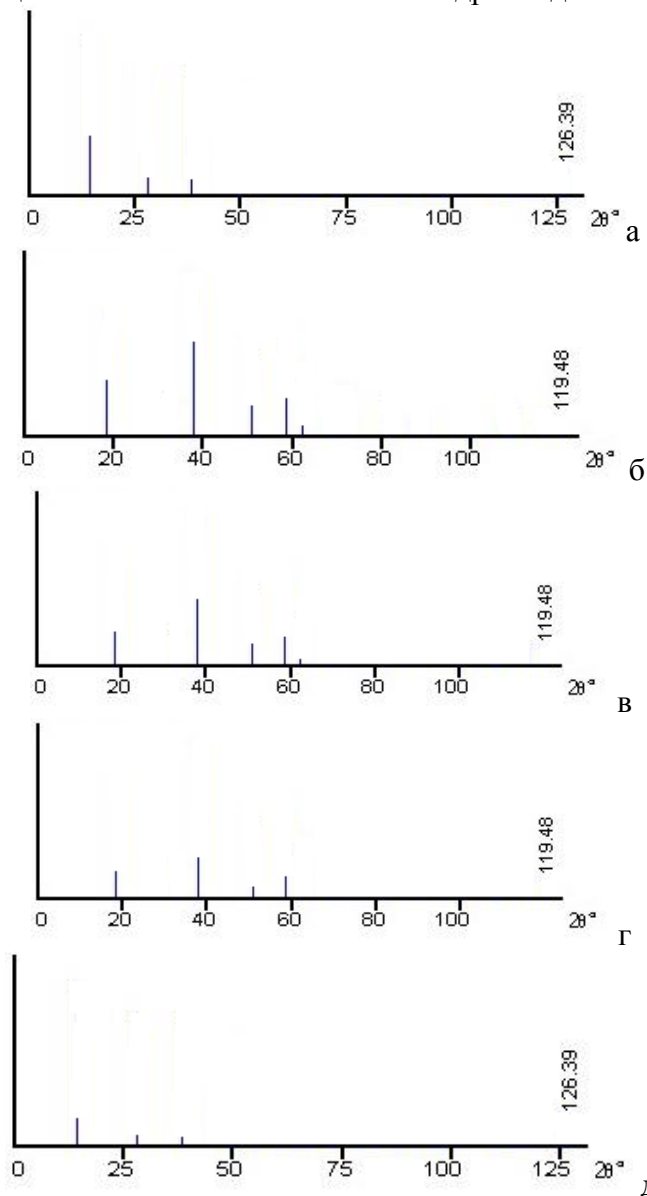


Рис. 1 Штрихдиаграммы индивидуальных алюминия и магния: а-AlOOH; б-Mg(OH)<sub>2</sub>; в-COG-(Mg(II)-80%); г-COG-(Mg(II)-50%); д-COG-(Mg(II)-20%)

На рис.1(а) представлена штрихдиаграмма свежесожденного гидроксида алюминия. Она имеет слабовыраженные дифракционные пики, что свидетельствует об образовании малокристаллизованной структуры. Вычисленные на основании штрихдиаграммы межплоскостные расстояния достаточно хорошо совпадают с литературными данными.

Показано, что условия осаждения гидроксида существенно влияют на константы фазовых превращений (температуры, дегидроксилирования, кристаллизации). В зависимости от содержания в них гидроксида магния продукты соосаждения в выбранных системах дают различные штрихдиаграммы. Продукт соосаждения, содержащий 80% магния сохраняет структуру индивидуального гидроксида магния, на штрихдиаграмме имеются рефлексы, принадлежащие самым сильным линиям  $Mg(OH)_2$  (рис. 1(в)). При увеличении содержания  $AlO(OH)$  до 50% эти рефлексы выражены слабее, очевидно оксигидроксид алюминия замедляет кристаллизацию гидроксида магния (рис.1(г)). В случае уменьшения содержания магния до 20%, рефлексы характерные для индивидуального гидроксида магния проявляются очень слабо, но при этом появляются рефлексы, принадлежащие самым интенсивным линиям  $AlO(OH)$  (рис. 1(д)). Это позволяет сделать вывод о том, что в процессе осаждения образуются «двойные слоистые структуры», построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми расположены неупорядоченные слои оксигидроксида алюминия.

В ИК-спектре индивидуального гидроксида магния имеются следующие полосы поглощения: сильная узкая полоса в области валентных колебаний групп  $OH^-$  с хорошо выраженным максимумом при  $3650\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связи  $OH^-$  не возмущенным водородными связями, полоса при  $860\text{ см}^{-1}$  представляет собой деформационные колебания групп  $OH^-$  гидроксида магния, полоса колебания связи  $M-O$  проявляется слабо при  $400\text{ см}^{-1}$ . В спектре индивидуального гидроксида алюминия в области валентных колебаний групп  $OH^-$  наблюдается сильная размытая полоса поглощения в области  $3420\text{ см}^{-1}$ . Сдвиг полосы в низкочастотную область говорит о наличии водородной связи. Полоса поглощения при  $1570\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к деформационным колебаниям воды. Полосы при  $1020$  и  $735\text{ см}^{-1}$  вызваны плоскими деформационными колебаниями гидроксильных групп оксигидроксида хрома. Связь  $Cr-O$  при  $530\text{ см}^{-1}$  дает слабую полосу поглощения.

В ИК-спектрах  $CO_2$  алюминия и магния в области валентных колебаний связи  $-OH$  наблюдаются две полосы поглощения, одна из которых узкая при  $3640-3610\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связи  $-OH$  не возмущенным водородными связями, а другая, широкая, в области  $3460-3430\text{ см}^{-1}$ , валентными колебаниями ассоциированных гидроксидов оксигидроксида алюминия. Полоса при  $1570\text{ см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям воды, полосы при  $1020$ ,  $860$  и  $735\text{ см}^{-1}$  вызваны деформационными колебаниями групп  $OH$  гидроксидов. Связь  $Me-O$  дает слабые полосы поглощения при  $530$ ,  $450\text{ см}^{-1}$ . Введение в состав продукта 20; 50; 80% магния смещает полосу валентного колебания гидроксидов, соответственно на  $290$ ,  $310$ ,  $330\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, введение в состав продукта большего количества ионов  $Al^{3+}$  приводит к более сильному смещению полосы валентного колебания гидроксидов, что говорит об образовании более сильных водородных связей. Энергия водородной связи была оценена по формуле Соколова. Как показали расчеты, значения энергии водородной связи приблизительно равны: для образца содержащего 20%  $Al(III)$ –  $20,3 \cdot 10^3$  Дж/моль, для образца содержащего 50%  $Al(III)$ –  $21,8 \cdot 10^3$  Дж/моль, для образца содержащего 80%  $Al(III)$ –  $23,1 \cdot 10^3$  Дж/моль. Известно, что образование

сильных водородных связей препятствует внедрению частиц большого размера в межслоевые пространства структуры сорбента, что снижает его сорбционные свойства.

Наиболее общей характеристикой сорбента является величина его удельной поверхности, определяемая суммарным объемом и размерами пор. Величину удельной поверхности определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом анализа, с последующей обработкой полученных данных по уравнению БЭТ, названный так по инициалам его авторов (Брунауэр, Эммет, Тейлор).

Для объяснения процессов, протекающих на поверхности твердого тела, важное значение имеют размеры его пор, так как они влияют на скорость диффузии исходных реагентов и продуктов реакции и обуславливают доступность внутренней поверхности сорбента.

Для определения пористости использована ртутнопорометрическая установка, состоящая из комплекса порометров низкого и высокого давления. На рис. 2 представлены интегральные структурные кривые зависимости суммарных объемов пор от давления. Анализ представленных кривых свидетельствует о том, что для оксигидроксида алюминия начиная с давления  $100 \text{ кг/см}^2$  происходит довольно резкое вдавливание ртути, что свидетельствует о наличии переходных пор. В области больших давлений подъема кривой почти не наблюдается, что говорит о небольшом количестве мелких пор. Добавление к оксигидроксида алюминия 20% гидроксида магния практически не меняет характера хода кривой. Кривые 2 и 3 показывают, что в образцах СОГ, содержащих 20% и 50%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  преобладающими являются переходные поры. На кривой 4 видно, что в области малых давлений происходит резкий подъем, что свидетельствует о наличии в образце макропор. В области средних и больших давлений вдавливания ртути почти не происходит, что указывает на небольшое количество переходных и мелких пор. Аналогично проходит кривая 5 для образца, содержащего 80% магния.

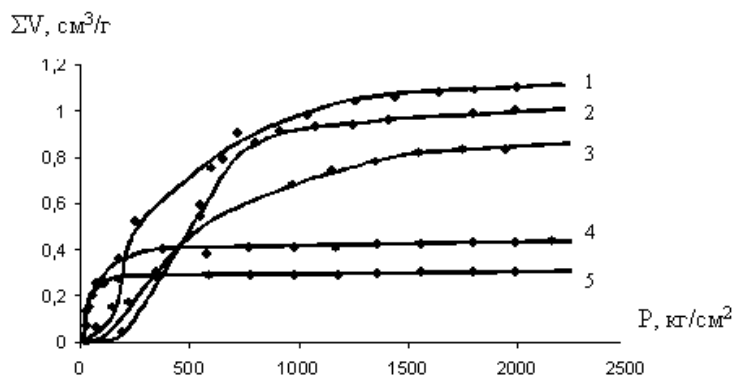


Рис.2. Интегральные структурные кривые зависимости суммарных объемов пор от давления: 1- $\text{AlOOH}$ ; 2-СОГ( $\text{Al}(\text{III})$ )-80%); 3-СОГ( $\text{Al}(\text{III})$ )-50%); 4-СОГ( $\text{Al}(\text{III})$ 20%); 5 -  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что все образцы, за исключением гидроксида магния и системы СОГ с содержанием гидроксида магния 80%, имеют достаточно высокий суммарный объем пор, при этом более 70% пор – это переходные поры с радиусами  $100\text{-}1000 \text{ \AA}$ .

У гидроксида магния суммарный объем пор составляет  $0,368$ , из них 60% – это макропоры с радиусами  $40000\text{-}80000 \text{ \AA}$ . Для образцов СОГ содержанием  $\text{Mg}(\text{II})$  50% характерна неоднородная структура, так как наряду с мелкими порами

присутствуют макропоры. В табл.1 приведены данные по адсорбционно-структурным характеристикам образцов СОГ.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Эффективный радиус пор, °А
		Общий	Мелких	
AlOOH	195	1,15	0,13	50-100, 450-970
Mg(OH) <sub>2</sub>	81	0,35	0,018	35-50, 40000-80000
Al(III)-(80%)	174	0,98	0,147	50-100, 11000
Al(III)-(50%)	140	0,82	0,101	50-75, 1150-1400
Al(III)-(20%)	102	0,41	0,029	35-50, 20000-40000

Из приведенных данных видно, что выбор соответствующих условий получения СОГ позволяет изменять в широких пределах как общий объем пор, так и характер пористой структуры образцов. Результаты проведенных исследований по определению удельной поверхности и пористости позволяют оценить изученные вещества с точки зрения их эффективности и пригодности в качестве сорбентов.

Изучение сорбционной емкости сорбентов на основе СОГ проводили в статических и динамических условиях (рис. 3,4). Полученные результаты позволили считать синтезированные нами системы на основе гидроксидов магния и алюминия перспективными в качестве высокоэффективных сорбентов в отношении тяжелых металлов. Перед использованием полученных СОГ в качестве сорбентов последние были подвергнуты специальной обработке с целью формирования шаровидных зерен с заданным диаметром. Формирование сорбента проводили при температуре 150<sup>0</sup>С, при которой согласно нашим исследованиям развивается максимальная величина удельной поверхности. Следует отметить, что полученные нами сорбенты не требуют для формовки зерен добавок связующего вещества вследствие способности гидроксида магния к поликонденсации с образованием механически прочных структур. В последующих опытах по сорбции использовали гранулы сорбентов в виде шариков диаметром 2,5-3 мм.

В качестве адсорбатов использовали ионы меди, кадмия и ртути. Изучение сорбционной способности образцов проводили в статических и динамических условиях. В статических условиях опыты проводили по стандартным методикам. С целью выяснения механизма сорбции было изучено влияние среды раствора и определен оптимальный диапазон рН. Наибольшая эффективность сорбции Pb(II) достигается при рН 8-9, для Cu (II) при рН 7,5-8,5, для Cd (II) при рН 6,5-7.7.

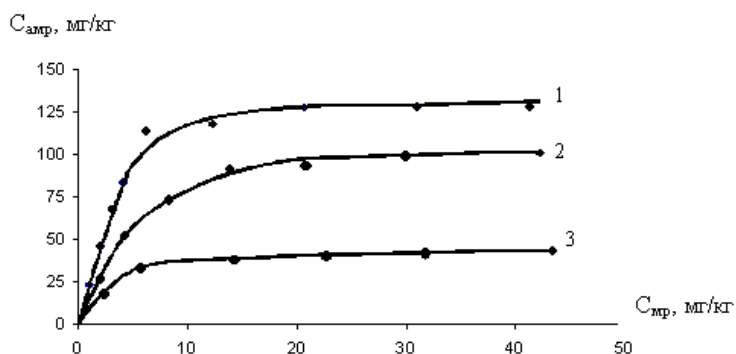


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Pb (II) в статических условиях:  
1-Al(III)-80%; 2-Al(III)-50%; 3-Al(III)-20%

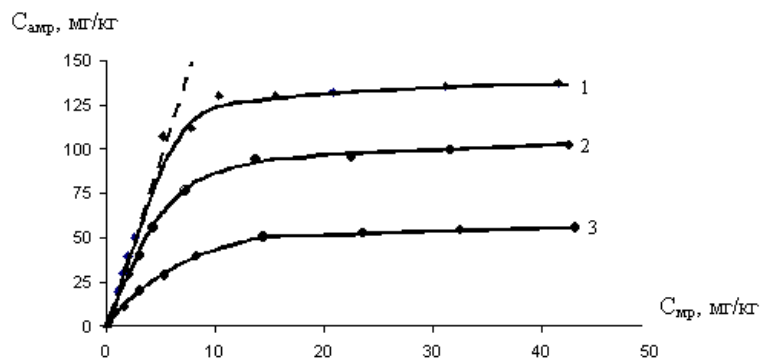


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cr(VI) в статических условиях:  
1-Al(III)-20%; 2-Al(III)-50%; 3-Al(III)-80%

Анализируя ход кривых, можно сделать вывод о том, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению Pb(II) обладает СОГ с содержанием магния 20%, а для Cr(VI) – СОГ с содержанием алюминия 20%.

Обработка изотерм позволила определить максимальную сорбционную ёмкость сорбента. Для образцов всех серий определена зависимость сорбционной ёмкости от количества содержания Al(III).

Десорбцию поглощенных Cr(VI) и Pb(II) осуществляли последовательной обработкой 4% раствором гидрофосфата натрия  $K_2HPO_4$  и 4% раствором нитрата магния  $Mg(NO_3)_2$ . Гидрофосфат калия требовался для хорошей отмывки внешней и внутренней поверхности сорбента от образовавшихся структур и поскольку реакция среды в данном случае слабощелочная, то видимое растворение сорбента не наблюдалось.

Восстановление сорбционной активности сорбентов производилось за счет промывки их раствором нитрата магния. При этом происходило восстановление насыщения зерен сорбента ионами магния. При последовательной активизации в начале раствором гидрофосфата калия происходит переход сорбента в  $K^+$ -форму и при последующей обработке раствором нитрата магния происходит переход сорбента в  $Mg^{2+}$ -форму. Проведено по 12 опытов сорбции и десорбции на каждом образце. Полученная зависимость сорбционной ёмкости  $E_{Pb(II), Cr(vi)}$  от процентного содержания Al(III) имеет экстремальный характер. Так, для зависимости  $E_{Cr(vi)}$  максимум приходится на образец с содержанием алюминия, равным 20%, а для зависимости  $E_{Pb(II)}$  от процентного содержания Al(III) на образец с содержанием алюминия, равным 80%. Наблюдается корреляция между сорбционными свойствами образцов и присутствием в их составе фазы с расширенными межслоевыми пространствами. После обработки сорбента раствором гидрофосфата калия (стадия десорбции в первом цикле) значения сорбционной ёмкости вышеназванных образцов сорбентов несколько падают, но затем это падение замедляется. При высоком содержании Al(III) в образце для Pb(II) наблюдается даже рост  $E_{Pb(II)}$  после первого цикла работы сорбента, что можно объяснить перераспределением Al(III) между «двойным гидроксидом» и фазой AlOОН.

В качестве примера на рис.5 приведена зависимость сорбционной ёмкости  $E_{Cr(VI)}$  от состава сорбента.

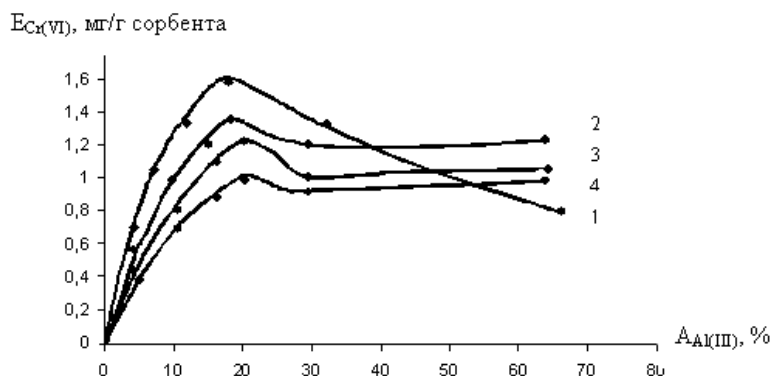


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости  $E_{Cr(VI)}$  от состава сорбента: 1- СОГ ( $Al(III)$  20%); 2- СОГ ( $Al(III)$ -50%); 3- СОГ ( $Al(III)$ -80%); 4-  $Al(OH)_3$

Установлено, что система, содержащая 80%  $Al(III)$ , обладает высокой сорбционной способностью в отношении  $Pb(II)$ , тогда как система, содержащая 20%  $Al(III)$ , более эффективна в отношении ионов меди и кадмия. Отчасти этот факт можно объяснить, проведя сопоставление радиусов адсорбатов. Так,  $Pb(II)$  более изоморфен соединениям алюминия.

## Выводы

1. Показано, что в процессе совместного осаждения при любых соотношениях компонентов образуются «двойные слоистые структуры», построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми располагаются неупорядоченные слои гидроксида алюминия.

2. Установлено, что наибольшей удельной поверхностью характеризуются образцы СОГ, содержащие 80%  $Al(III)$ , имеющие наибольшее количество переходных и микропор размером 50-100;  $11000 \text{ \AA}^0$ . С увеличением содержания  $Mg(II)$  в образцах увеличивается содержание макропор размером 20000-40000  $\text{ \AA}^0$ , что приводит к снижению удельной поверхности сорбента. Таким образом, в зависимости от условий синтеза можно изменять удельную поверхность и пористость сорбентов.

3. Установлено, что лучшими сорбционными свойствами по отношению к  $Cr(VI)$  обладает СОГ с содержанием  $Mg(II)$  80%, а для  $Pb(II)$  СОГ с содержанием  $Al(III)$  80%, сорбционная емкость по отношению к которым составила соответственно для  $Cr(VI)$  31,2 мг/г сорбента, для  $Pb(II)$  - 38,6 мг/г сорбента.

4. Установлено, что полученные на основе СОГ сорбенты способны поглощать протонированные и депротонированные формы хрома(VI). Выявлен процесс внедрения хрома(VI) в межслоевые пространства сорбентов путем обмена с ОН-группами гидроксидов. Сорбция свинца(II) протекает в интервале рН 8-9 по смешанному механизму: ионный обмен и физическая сорбция за счет ван-дер-ваальсовых сил.

5. Проведена опытно-промышленная проверка синтезированного сорбента СОГ ( $Al(III)$ -20%) по извлечению  $Cr(VI)$  из сточных вод гальванических цехов ОАОТ «Краснодарский ЗИП». Установлено, что сорбент является высокоселективным к  $Cr(VI)$  и устойчив при работе в многоциклическом режиме.



Результаты очистки составили 98,3%, кроме того, происходит адсорбция ионов кадмия и меди до норм ПДК.

### Список литературы

1. Марченко Л.А., Белоголов Е.А., Боковикова Т.Н., Новый подход к очистке и обезвреживанию производственных сточных вод //Фундаментальные исследования. 2007. Вып.12. С.515-516.
2. Марченко Л.А., Белоголов Е.А., Боковикова Т.Н., Пирузян А.В. Применение сорбентов на основе гидроксидов металлов для очистки сточных вод пищевых предприятий // Фундаментальные исследования. 2007. Вып.12. С.516-517.
3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. 2007. Вып.10. С.53-55.

---

**Марченко Людмила Анатольевна** – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии Кубанского государственного технологического университета, Краснодар

**Марченко Артем Андреевич** – студент КубГТУ, Краснодар

**Marchenko Lyudmila A.**– (the senior lecturer of chair of inorganic chemistry of the Kuban state technological university, Krasnodar, e-mail: [artemej@mail.ru](mailto:artemej@mail.ru))

**Marchenko Artem A.** – student KubGtU, Krasnodar