

УДК 504.062.2:544.723:546.766

Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик, А.А. Косоруков,
В.В. Гончарук

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cr(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КАЛЬЦИНИРОВАННЫМИ Zn/Al- И Mg/Fe-
ГИДРОТАЛЬКИТАМИ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
pshinko@ukr.net

Исследована сорбция Cr(VI) из водных растворов кальцинированными формами Zn/Al- и Mg/Fe-гидроталькитов. Определено влияние сульфат-, гидрокарбонат- и нитрат-ионов на степень извлечения Cr(VI) из водных растворов. Наиболее эффективное удаление хромат-ионов из водных растворов кальцинированными формами гидроталькитов наблюдается в кислой и слабокислой областях рН: при повышении рН от 4 до 8 величины адсорбции уменьшаются на ~ 6–7 %.

Ключевые слова: кальцинированный гидроталькит, очистка воды, сорбция, Cr(VI).

Введение. В связи с пагубным влиянием Cr(VI) на экосистемы и здоровье человека [1] извлечение его токсических соединений является актуальным вопросом экологической безопасности. Для удаления указанных веществ из водных сред преимущественно используют реагентную обработку (восстановление Cr(VI) до Cr(III) с последующим осаждением в виде Cr(OH)₃) [2], сорбцию на различных материалах (активный уголь [3], монтмориллонит [4], цеолит, вермикулит [5], биологическая масса микроорганизмов [6]), а также мембранные методы [7].

В поверхностных и сточных водах для Cr(VI) характерны исключительно сложные кислородсодержащие анионные формы (HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, HCr₂O₇⁻) за счет высокого сродства указанного иона металла к кислороду, что обуславливает его инертность при образова-

© Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик, А.А. Косоруков, В.В. Гончарук, 2014

нии комплексов с другими лигандами [8 – 10]. Поэтому для извлечения Cr(VI) сорбционный метод очистки воды может быть использован только с применением анионитов.

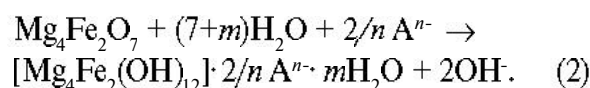
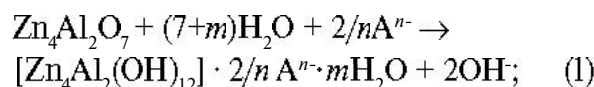
К одной из распространенных групп анионных сорбентов, относящихся к двумерным супрамолекулярным системам [11], принадлежит класс гидротальцитов (анионообменных глин) или слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Они представляют собой соединения состава $[(Me^{2+})_{1-x}(Me^{3+})_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где Me^{2+} и Me^{3+} – катионы; A^{n-} – практически любой анион или анионный комплекс, $0 < x < 1$ [12]. Изоморфное замещение Me^{2+} на Me^{3+} приводит к возникновению положительного заряда бруситоподобных слоев, способных удерживать между собой различные обменные анионы, замещение которых в межслоевом пространстве происходит без разрушения структуры, что является преимуществом СДГ по сравнению с другими слоистыми сорбентами [13]. Известно [14, 15], что термообработка (кальцинация) СДГ при 300 – 500°C приводит к образованию однородной смеси двойных оксидов и повышает их сорбционную емкость в десятки раз за счет увеличения количества и силы активных основных центров. Характерной особенностью кальцинированных гидротальцитов является проявление "эффекта структурной памяти" [16], т.е. при контакте с водным раствором, содержащим различные анионы, происходит регенерация исходной термообработанной структуры СДГ.

Показано [17], что для удаления токсических соединений Cr(VI) достаточно перспективными являются кальцинированные при 450°C Mg/Al-, Ni/Al-, Zn/Cr-гидротальциты. В работе [18] рассмотрена возможность использования карбонатной и термообработанной при 500°C форм Mg/Al-СДГ для извлечения Cr(VI) из промышленных сточных вод. Предложено эффективное извлечение токсического компонента кальцинированным гидротальцитом в два – четыре цикла при дозе 2 – 5 г/дм³.

Цель данной работы – исследование сорбционного извлечения Cr(VI) из водных растворов кальцинированными Zn/Al- и Mg/Fe-гидротальцитами.

Методика эксперимента. Исследования проводили с образцами синтетических сорбентов – Zn/Al-гидротальцита ($Zn_4Al_2O_7$) и Mg/Fe-гидротальцита ($Mg_4Fe_2O_7$), кальцинированных при 450°C, с соотношением $[Me^{2+}]/[Me^{3+}]$ в структуре бруситового слоя, равным 2. Синтез и рентгенографические характеристики образцов приведены в [19, 20].

В водном растворе кальцинированные формы СДГ – $Zn_4Al_2O_7$ и $Mg_4Fe_2O_7$ – могут включать в межслоевое пространство различные анионы (A^{n-}) согласно следующим уравнениям реакции:



При этом происходит восстановление первоначальной структуры указанных образцов сорбентов, что подтверждено рентгенографическими исследованиями [19, 20].

Для приготовления водных растворов Cr(VI), сульфатов, гидрокарбонатов и нитратов использовали их соли (K_2CrO_4 , Na_2SO_4 , $NaHCO_3$ и $NaNO_3$) квалификации "х.ч.". Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см³, навески сорбентов – 0,050 – 0,250 г, фракции сорбентов – $\leq 0,25$ мм, исходная концентрация Cr(VI) – 5,2 мг/дм³). Затем водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесную концентрацию Cr(VI) спектрофотометрическим методом с использованием дифенилкарбазида в кислой среде на КФК-3-01 в видимой области спектра ($\lambda = 546$ нм) по методике [21].

С помощью иономера И-160 М устанавливали необходимые значения pH исходного раствора (pH_0) и измеряли pH раствора после сорбции (pH_p).

Величину сорбции Cr(VI) (a_s , мг/г), коэффициент распределения (K_d , см³/г) и степень очистки (CO, %) рассчитывали следующим образом:

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m}, \quad K_d = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad CO = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации Cr(VI), мг/дм³; V – объем водной фазы (при расчете a_s и K_d соответственно в дм³ и см³); m – навеска минерала, г.

Формы нахождения Cr(VI) в водном растворе определяли на основании констант гидролиза [22].

Результаты и их обсуждение. На примере кальцинированного Zn/Al-гидроталькита исследовано влияние pH водного раствора на сорбцию Cr(VI) (рис. 1). Как видно, максимальные величины сорбции Cr(VI) на $Zn_4Al_2O_7$ наблюдаются в области $pH_0 \leq 6$, что соответствует $pH_p 6,4 - 7,5$. При дальнейшем увеличении pH_0 извлечение Cr(VI) снижается.

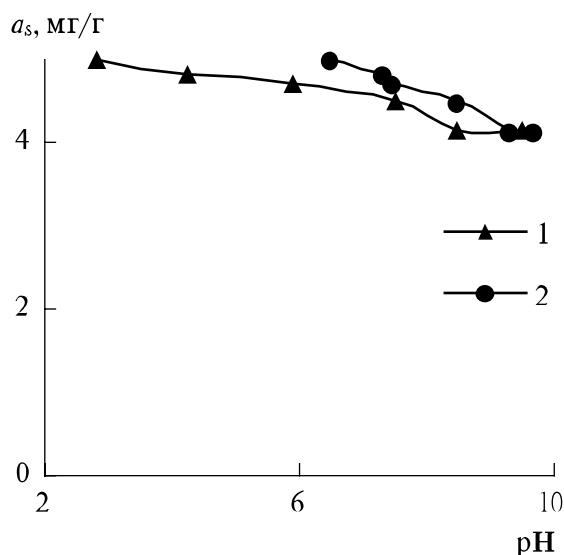


Рис. 1. Влияние pH водного раствора (1 – pH_c , 2 – pH_p) на величины сорбции Cr(VI) на $Zn_4Al_2O_7$, при исходной концентрации Cr(VI), составляющей $5,2 \text{ мг/дм}^3$ ($V - 50 \text{ см}^3$, $t - 0,050 \text{ г}$).

Очевидно, это обусловлено как конкурирующим влиянием возрастающего количества OH⁻ в водном растворе (блокирование внешней поверхности исследуемых сорбентов с одной стороны и межслоевого пространства – с другой), так и образованием различных форм Cr(VI), существование которых зависит от концентрации исследуемого металла и pH водных сред [23]. При концентрации Cr(VI) $5,2 \text{ мг/дм}^3$ (что соответствует $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) и pH 5 указанный ион существует в основном (95 %) в виде HCrO_4^- , в диапазоне pH $8 \div 10$ – в виде CrO_4^{2-} (рис. 2, а). При наиболее высоких концентрациях Cr(VI) преимущественно в кислой и слабокислой средах происходит протонирование хромат-иона и димеризация HCrO_4^- с образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 2, б, в), для щелочной области характерно существование CrO_4^{2-} . Это подтверждается данными работ [9, 24] и рассчитанными на основании кон-

стант гидролиза [22] формами существования Cr(VI) в водных средах. Следует отметить, что чем выше валентность анионов, сорбированных на внешней поверхности бруситоподобных слоев гидроталькита, имеющей изначально положительный заряд, тем более негативный заряд она приобретает, что обуславливает ингибирование дальнейшей сорбции анионов [23]. Извлечение Cr(VI) из водных растворов термобработанной формой СДГ происходит также при ионном обмене в межслоевом пространстве в результате регидратации указанного сорбционного материала.

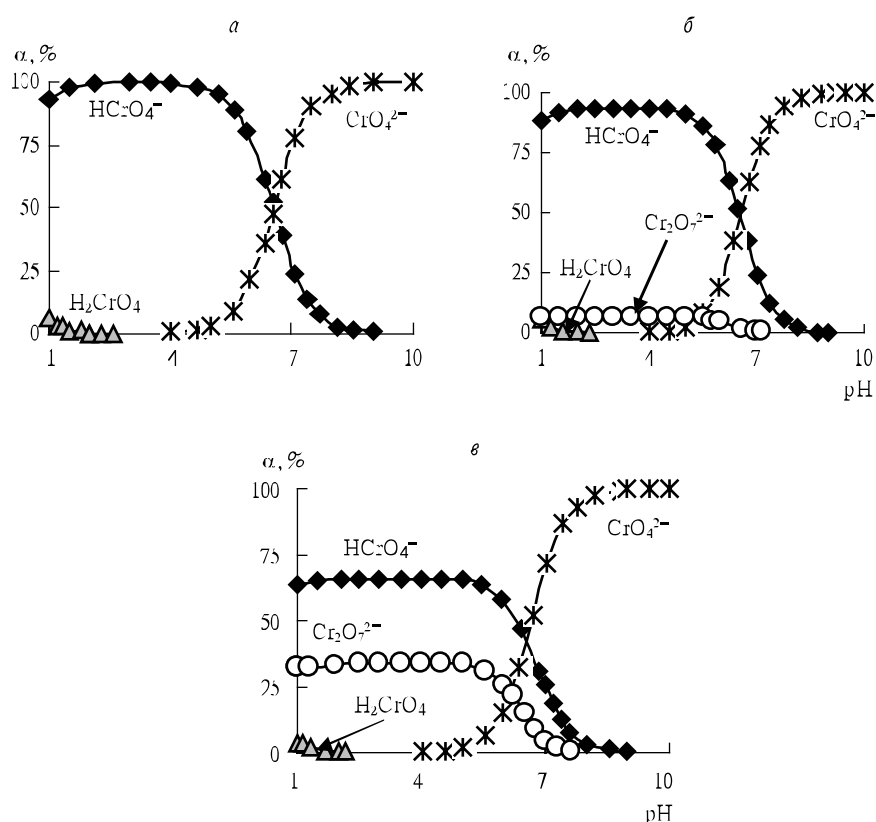


Рис. 2. Формы нахождения Cr(VI) в водных растворах в зависимости от pH и концентрации указанного металла, моль/дм³: 1·10⁻⁴ (а), 1·10⁻³ (б) и 1·10⁻² (в).

Изотермы сорбции Cr(VI) кальцинированными Zn/Al- и Mg/Fe-гидроталькитами. Полученные изотермы сорбции для сорбентов Zn₄Al₂O₇ и Mg₄Fe₂O₇ представлены на рис. 3. Проведена их обработка в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (табл. 1). Как видно из указанного рисунка, эти уравнения удовлетворительно описывают

экспериментальные данные практически во всей области изотерм (при всех степенях заполнения адсорбционного слоя). Корреляционные коэффициенты достаточно высоки в обоих случаях.

В области низких концентраций Cr(VI) наблюдается практически полное его поглощение поверхностью обоих исследуемых сорбентов, однако при дальнейшем повышении концентрации указанного иона величины его сорбции достигают больших значений на кальцинированной форме Zn/Al-гидроталькита (см. рис. 3): предельные значения адсорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, для $Zn_4Al_2O_7$ составляют 120,48, для $Mg_4Fe_2O_7$ – 102,04 мг/г (см. табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты уравнений сорбции Cr(VI) на кальцинированных Zn/Al- и Mg/Fe-гидроталькитах при pH₀5 (продолжительность сорбции – один час)

Сорбент	По Фрейндлиху $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			По Ленгмюру $a_s = \frac{k \cdot a_{\infty} \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
	K	1/n	R*	k	a_{∞} , мг/г	R
$Zn_4Al_2O_7$	8,66	0,456	0,9999	0,020	120,48	0,9969
$Mg_4Fe_2O_7$	8,40	0,361	0,9828	0,007	102,04	0,9985

*R – корреляционный коэффициент.

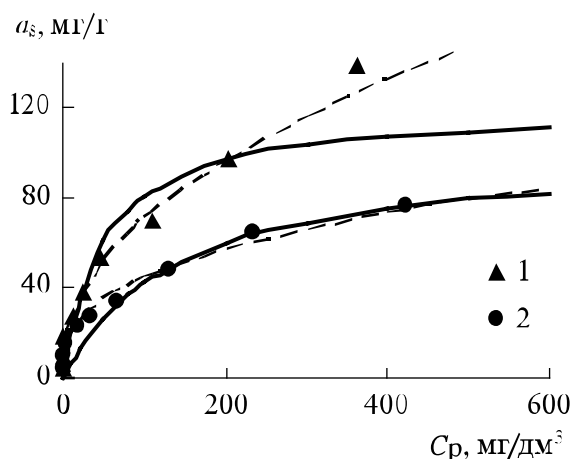


Рис. 3. Изотермы сорбции Cr(VI) в водных растворах на кальцинированных гидроталькитах состава $Zn_4Al_2O_7$ (1) и $Mg_4Fe_2O_7$ (2). $V_{p-ра} = 50 \text{ см}^3$, $m_{сорб} = 0,050 \text{ г}$, pH₀ 5. Символы – экспериментальные данные; пунктирная линия – изотермы, полученные на основании уравнения Фрейндлиха; сплошные линии – то же для уравнения Ленгмюра.

По-видимому, это обусловлено разной величиной смещения значений pH_0 в щелочную область (для сорбентов на основе гидроксидов Zn(II) и Al(III) pH_p составляет $7,5 \div 8,2$, для сорбентов на основе гидроксидов Mg(II) и Fe(III) – $9,2 \div 10,4$). Было установлено, что чем выше pH , тем ниже степень извлечения хрома, т.е. чем выше концентрация OH^- , тем сильнее они оказывают конкурирующее влияние, уменьшая таким образом сорбцию анионов Cr(VI) на сорбенте с более щелочными свойствами.

Следует также отметить, что с ростом исходной концентрации Cr(VI) в водном растворе увеличивается количество бихромат-анионов (см. рис. 2, б, в). Это приводит к замедлению сорбции на обоих сорбентах, так как извлечение указанного токсиканта в виде $Cr_2O_7^{2-}$ является, по-видимому, стерически менее выгодным, чем в виде $HCrO_4^-$ и CrO_4^{2-} .

В табл. 2 представлены результаты влияния продолжительности сорбции Cr(VI) на $Zn_4Al_2O_7$ на коэффициенты распределения указанного иона металла при ионной силе раствора (I), равной $0,01$ моль/дм³ (фоновый электролит – $NaNO_3$). Как видно, через 30 мин контакта водного раствора Cr(VI) с кальцинированным Zn/Al-гидроталькитом K_d значительно повышается и достигает 7390 см³/г, что свидетельствует о высокой селективности этого сорбента по отношению к исследуемому иону металла. С увеличением продолжительности сорбции Cr(VI) на $Zn_4Al_2O_7$ до 240 мин значения K_d возрастают и составляют 21620 см³/г.

Таблица 2. Зависимость коэффициентов распределения Cr(VI) от продолжительности его сорбции на $Zn_4Al_2O_7$

Продолжительность сорбции, мин	pH_p	K_d , см ³ /г
1	7,5	1105
10	7,7	4417
30	8,0	7389
60	8,2	10307
90	8,2	13450
120	8,5	15256
180	8,5	17580
240	8,5	21621

Примечание. $I(NaNO_3) = 0,01$ моль/дм³; исходная концентрация Cr(VI) – $5,2$ мг/дм³; $m = 0,050$ г; $V = 50$ см³; $pH_0 = 5$,

Влияние макрокомпонентов воды и дозы сорбентов. Известно, что для природных и сточных вод характерно наличие HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и других анионов, которые могут оказывать конкурирующее влияние на степень извлечения Cr(VI) , поскольку их структура, заряд и размер ($\text{CrO}_4^{2-} - 0,240$, $\text{SO}_4^{2-} - 0,230$, $\text{NO}_3^- - 0,200$ нм) между собой очень близки [25, 26]. Поэтому было исследовано влияние концентрации данных компонентов на сорбцию указанного иона металла на $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ из водных растворов (рис. 4).

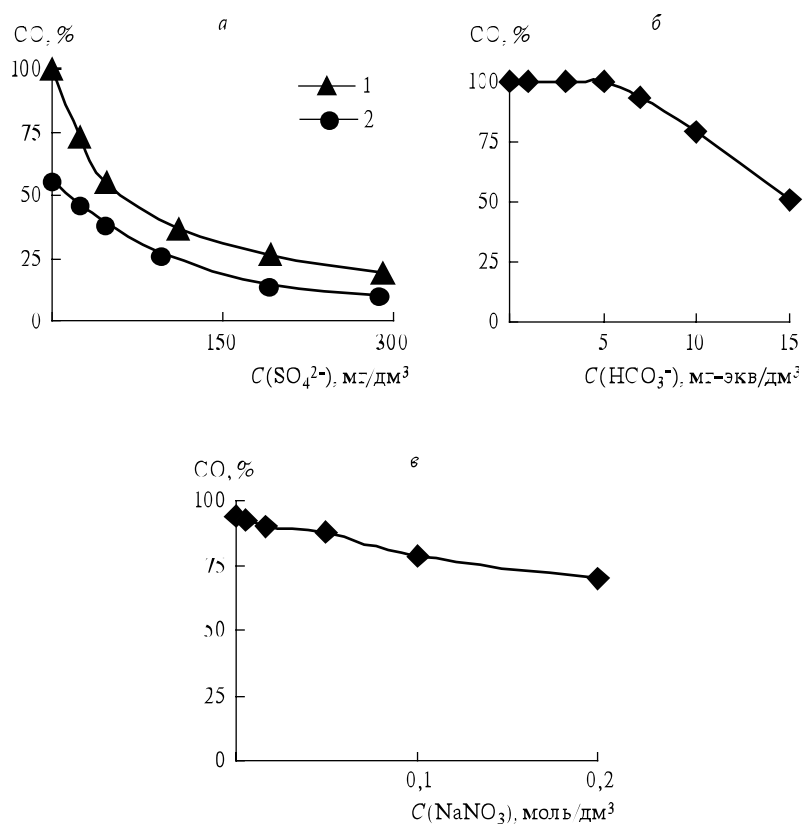


Рис. 4. Влияние концентрации сульфат- (а), гидрокарбонат- (б) и нитрат-ионов (в) на сорбцию Cr(VI) в водных растворах кальцинированным гидроталькитом $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$. а – $C_0^{\text{Cr(VI)}}$ – 5 (1), 50 мг/дм³ (2), б, в – $C_0^{\text{Cr(VI)}}$ – 5,2 мг/дм³; $m_{\text{сорб}} - 0,050$ г; $V - 50$ см³; $pH_0 - 5$.

При исходной концентрации Cr(VI) 5,2 мг/дм³ в водном растворе и дозе сорбента 1 г/дм³ сульфат-ионы в количестве 30 мг/дм³ снижают степень извлечения хромат-ионов сорбентом

$Zn_4Al_2O_7$ на 20%, а дальнейшее повышение концентрации сульфат-ионов до 300 мг/дм³ приводит к более резкому уменьшению сорбции исследуемого металла (рис. 4, а). Однако при исходной концентрации Cr(VI) 50 мг/дм³ конкурирующее влияние SO_4^{2-} уменьшается и при соотношении концентрации сульфат- и хромат-ионов 1:1 степень извлечения последних составляет 40%.

Следует отметить, что влияние однозарядных анионов на извлечение Cr(VI) кальцинированным Zn,Al-гидроталькидом менее существенно (рис. 4, б, в): HCO_3^- – до 7 мг-экв/дм³ и NO_3^- – до 0,2 М.

Увеличение дозы сорбентов позволяет уменьшить влияние мешающих ионов и повысить эффективность очистки водных растворов от Cr(VI) (табл. 3, рис. 5).

Таблица 3. Влияние дозы кальцинированных гидроталькидов и концентрации SO_4^{2-} на степень очистки водных растворов от Cr(VI)

Сорбент	Доза сорбента, г/дм ³	SO_4^{2-} , мг/дм ³	CO, %
$Zn_4Al_2O_7$	1	50	63
	5	50	96
$Mg_4Fe_2O_7$	1	50	38
	5	50	94
$Zn_4Al_2O_7$	1	100	42
	5	100	90
$Mg_4Fe_2O_7$	1	100	24
	5	100	78

Примечание. $C_0^{Cr(VI)}$ – 5,2 мг/дм³, V – 50 см³, pH₀ 5.

Для $Mg_4Fe_2O_7$ при его дозе 5 г/дм³ степень извлечения Cr(VI) из водных растворов, содержащих 100 и 50 мг/дм³ SO_4^{2-} , составляет соответственно 78 и 94 %. Для $Zn_4Al_2O_7$ в количестве 3 г/дм³ и при концентрации SO_4^{2-} 50 мг/дм³ в водном растворе наблюдается практически полное извлечение (96 %) Cr(VI) (см. рис. 5). При дозе указанного сорбента 5 г/дм³ степень извлечения Cr(VI) из водных растворов, содержащих 100 мг/дм³ SO_4^{2-} , достигает 90 %.

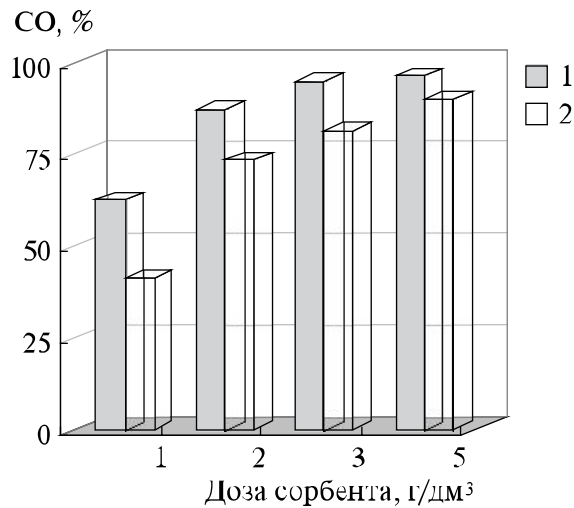


Рис. 5. Влияние дозы сорбента $ZnAl_2O_4$ на степень очистки водных растворов от $Cr(VI)$ при концентрации сульфат-ионов 50 (1) и 100 мг/дм³ (2). $C_0^{Cr(VI)}$ – 5,2 мг/дм³, V – 50 см³, pH_0 5.

Выводы. Таким образом, кальцинированные при 450°C Zn/Al- и Mg/Fe-гидроталькиты являются эффективными сорбентами для удаления растворимых анионных соединений $Cr(VI)$ из водных растворов в кислой и слабокислой областях pH. Сорбент на основе оксидов Zn(II) и Al(III) обладает большей сорбционной емкостью по отношению к указанному иону металла, чем на основе оксидов Mg(II) и Fe(III), что обусловлено более щелочными свойствами последнего, и большей по сравнению с описанной в литературе [27]. Показано, что основными механизмами сорбции $Cr(VI)$ на термообработанных формах СДГ являются ионный обмен в межслоевом пространстве и сорбция на внешней поверхности. Установлено, что на сорбционное извлечение $Cr(VI)$ из водных растворов кальцинированной формой Zn/Al-гидроталькита в большей степени влияют двухзарядные анионы SO_4^{2-} , чем однозарядные HCO_3^- и NO_3^- . При концентрации в водном растворе конкурирующих сульфат-ионов 50 и 100 мг/дм³ увеличение дозы исследуемых сорбентов до 3–5 г/дм³ обеспечивает степень очистки, составляющую 90 – 96%.

Резюме. Проведено дослідження сорбційного вилучення $Cr(VI)$ з водних розчинів кальцинованими формами Zn/Al- та Mg/Fe-гідроталькітів. Визначено вплив сульфат-, гідрокарбонат- та нітрат-

іонів на ступінь вилучення Cr(VI) з водних розчинів. Найбільш ефективно видалення хромат-іонів з водних розчинів кальцинованими формами гідроталькітів спостерігається в кислій та слабкокислій областях рН: при підвищенні рН від 4 до 8 величини адсорбції зменшуються на ~ 6 – 7 %.

*G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, B.P. Jatsik,
A.A. Kosorukov, V.V. Goncharuk*

REMOVING Cr(VI) FROM AQUEOUS SOLUTION OF CALCINED Zn/Al- AND Mg/Fe-HYDROTALCITE

Summary

Investigated the sorption of Cr(VI) from aqueous solutions by calcined forms Zn/Al- and Mg/Fe-hydrotalcite. Investigated the effect of sulfate, nitrate and bicarbonate ions on removing Cr(VI) from aqueous solutions. The most effective removal of anionic forms of chromium (VI) from aqueous solutions calcined hydrotalcites observed in acidic and weakly acidic pH range: an increase in pH from 4 to 8 are reduced by the amount of adsorption ~ 6 – 7 %.

Список использованной литературы

- [1] *Li Chen T., Wise S.S., Holmes A. et al. // Comp. Biochem. Physiol., C. – 2009. – 150. – P. 487–494.*
- [2] *Barrera-Diaz C. E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. // J. Hazard. Materials. – 2012. – 223/224. – P. 1–12.*
- [3] *Khezami L., Capart R. // Ibid. – 2005. – 123. – P. 223–231.*
- [4] *Krishna B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S.J. // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – 229. – P. 230–236.*
- [5] *Thanos A.G., Katsou E., Malamis S. et al. // Chem. Eng. J. – 2012. – 211/212. – P. 77–88.*
- [6] *Srividya K., Mohanty K. // Ibid. – 2009. – 155, N 3. – P. 666–673.*
- [7] *Ghosh, G., Bhattacharya P.K. // Ibid. – 2006. – 119. – P. 45–53.*
- [8] *Hsu L.C., Wang S.L., Tzou Y.M. et al. // J. Hazard. Materials. – 2007. – 142. – P. 242–249.*

- [9] *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.
- [10] *Лаврухина А.Н., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 218 с.
- [11] *Muller A., Reuter H., Dilinger S.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – **34**, N 21. – P. 2328–2361.
- [12] *Romanova I.V., Lozovskii A.V., Strelko V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2005. – **27**, N4. – P. 313–320.
- [13] *Кулохин С.А., Красавина Е.П., Гредина И.В., Мизина Л.В.* // *Радиохимия.* – 2010. – **52**, № 6. – С. 553–560.
- [14] *Бутенко Э.О., Кравченко В.С., Громилов С.А. и др.* // *Вісн. ПДТУ.* – 2009. – № 19. – С. 301–306.
- [15] *Timoshenko T.G., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Goncharuk V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2009. – **31**, N 4. – P. 250–255.
- [16] *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.* // *Catal. Today.* – 1991. – **11**. – P. 173–301.
- [17] *Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K.* // *Appl. Clay Sci.* – 1998. – **13**. – P. 21–34.
- [18] *Alvarez-Ayuso E., Nugteren H.W.* // *Water Res.* – 2005. – **39**. – P. 2535–2542.
- [19] *Тимошенко Т.Г.* Дис... канд. хім. наук. – К., 2010. – 190 с.
- [20] *Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V.* // *Radiochem.* – 2011. – **53**, N 3. – P. 303–307.
- [21] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 547 с.
- [22] *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
- [23] *Lazaridis N.K., Asouhidou D.D.* // *Water Res.* – 2003. – **37**, N 12. – P. 2875–2882.
- [24] *Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И. и др.* // *Завод. лаб.* – 2008. – **74**, № 6. – С. 15–19.
- [25] *Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z.* // *Water Res.* – 2008. – **42**. – P. 1343–1368.
- [26] *Chatelet L., Bottero J.Y., Yvon J., Bouchelaghem A.* // *Colloids and Surfaces., A.* – 1996. – **111**. – P. 167–175.
- [27] *Li Y., Wang J., Li Z. et al.* // *Chem. Eng. J.* – 2013. – **218**. – P. 295–302.

Поступила в редакцию 10.09.2013 г.