

КОЛЬСКИЙ  
НАУЧНЫЙ  
ЦЕНТР



**Д. В. Майоров, Е. К. Копкова**

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ  
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ  
МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ  
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА

**Д. В. Майоров, Е. К. Копкова**

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ  
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ  
МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ  
И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Апатиты

Издательство Кольского научного центра

2024

УДК 54.057+54.061  
М14

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям ФИЦ КНЦ РАН.

**Рецензенты:**

*Покинтелица Н. И.* — д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой  
«Пищевые технологии и оборудование», Политехнический институт  
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»;  
*Новикова С. А.* — канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной  
спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН

**Майоров, Дмитрий Владимирович**

**М14** Твердофазный синтез слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия и их физико-химические свойства / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова. — Апатиты : Изд-во Кольского научного центра, 2024. — 94 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-514-0

Работа обобщает цикл исследований по синтезу, модификации слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия и изучению их физико-химических свойств.

Способом твердофазного взаимодействия  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  с  $(NH_4)_2CO_3$  Mg-Al получен и охарактеризован методами РФА, ИКС, ДСК-ТГ, химического анализа и другими слоистый двойной гидроксид состава  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$  со структурой гидроталькита. Приведены результаты исследований по повышению структурно-поверхностных (удельные поверхность и объём пор, распределение объёма пор по их диаметру) свойств полученных образцов.

Исследованы закономерности сорбции катионов цветных металлов ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$ ), комплексных гексатиоцианат-ионов Cr (III) и цианидных комплексных ионов Fe (II, III), и показана их перспективность для использования в качестве сорбентов для очистки сточных вод. Установлено, что процесс сорбции этих ионов адекватно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Для моделирования кинетики сорбции использовали диффузионные модели Морриса — Вебера и Бойда, модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея.

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических материалов.

Научное издание  
Редактор С.А. Шарам  
Технический редактор В.Ю. Жиганов  
Корректор С.А. Шарам  
Подписано в печать 19.09.2024. Формат бумаги 70×108 1/16.  
Усл. печ. л. 8,23. Заказ № 17. Тираж 300 экз.

ISBN 978-5-91137-514-0  
doi:10.37614/978-5-91137-514-0

© Майоров Д. В., Копкова Е. К., 2024  
© Институт химии и технологии редких  
элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, 2024  
© ФИЦ КНЦ РАН, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1. Строение, свойства и методы получения слоистых двойных гидроксидов....	5
1.1. Строение и свойства.....	5
1.2. Краткий обзор методов получения.....	10
2. Синтез магнезия и алюминия слоистых гидроксидов методом твердофазного взаимодействия и их физико-химические свойства.....	14
2.1. Физико-химические основы твердофазного синтеза оксидов- гидроксидов металлов.....	14
2.2. Синтез Mg-Al слоистых гидроксидов.....	16
2.3. Исследование процесса терморазложения слоистого двойного гидроксида Mg и Al.....	19
2.4. Влияние условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов Mg и Al.....	22
2.5. Влияние замещения Mg на Zn в составе слоистых двойных гидроксидов Mg и Al на их физико-химические свойства.....	29
3. Структурно-поверхностные и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов магнезия и алюминия по отношению к различным катионам и анионам...	38
3.1. Влияние поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на физико-химические свойства слоистых двойных гидроксидов Mg и Al....	38
3.2. Структурно-поверхностные и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg и Al, модифицированных полиэтиленгликолем.....	43
3.3. Сорбция ионов Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) на слоистых двойных гидроксидах Mg-Al.....	49
3.4. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к цианидным комплексным ионам Fe (II, III).....	58
3.5. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к комплексным гексатиоцианатным ионам Cr (III).....	71
Библиографический список.....	79

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий вызывает постоянно растущий спрос на новые материалы, обладающие заданными свойствами и характеристиками. Получение таких соединений — важная задача неорганического синтеза. В этом отношении большим потенциалом обладают слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — синтетические аналоги минерала гидроталькита  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , которые представляют собой широкий класс неорганических слоистых (пластинчатых) соединений основного характера с высокой способностью к включению (присоединению) анионов. Их структура представляет собой чередование положительно заряженных бруситоподобных октаэдрических металлгидроксидных слоёв с заполненными анионами и молекулами воды пустотами.

Одной из главных отличительных черт СДГ является композиционная гибкость, позволяющая получать вещества различного катионного и анионного состава, на основе которых в дальнейшем возможно создание качественно новых материалов. Межслоевые пространства СДГ могут включать в себя различные молекулы, образуя супрамолекулярные интеркаляционные соединения, а наличие анионообменных свойств, термической стабильности, «эффекта памяти» и возможности восстановления чистых металлов из структуры СДГ способствует формированию и развитию специфических свойств — электрических, магнитных, каталитических и сорбционных. СДГ уже находят применение в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов, адсорбентов и анионообменников, носителей лекарственных и гербицидных препаратов, элементов биосенсоров, нанореакторов, наноконтейнеров для таргетной доставки лекарств, материалов для суперконденсаторов и т. д. Области использования СДГ продолжают быстро расширяться, в связи с этим синтез и исследование свойств новых слоистых двойных гидроксидов являются актуальными.

Данная работа является обобщением цикла исследований по синтезу и модификации слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия методом твердофазного синтеза и изучению их физико-химических свойств.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических материалов.

Авторы признательны коллективу лабораторий физико-химических методов анализа № 31 (заведующий лабораторией канд. техн. наук В. В. Семушин) и химических и оптических методов анализа № 32 (заведующий лабораторией канд. техн. наук Г. С. Скиба) за выполнение цикла анализов.

За серьёзный анализ работы и высказанные замечания авторы также благодарят рецензентов: д-ра техн. наук, проф. Н. И. Покинтелицу, заведующего кафедрой «Пищевые технологии и оборудование» Политехнического института ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», и канд. хим. наук С. А. Новикову, науч. сотр. лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН, которые положительно оценили нашу работу и рекомендовали её к публикации.

# 1. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

## 1.1. Строение и свойства

Слоистые двойные гидроксиды представляют собой соединения состава  $[(M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{A+}[(A^{n-})_{A/n}mH_2O]$  [1–4], где  $M^{z+}$  — металл в степени окисления +2 ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др.),  $M^{3+}$  — металл в степени окисления +3 ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.),  $A$  (anion) — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.) [5–10] (рис. 1),  $m$  — число молекул воды из межслоевого пространства. В структуру СДГ также могут входить и катионы металлов с зарядом +1 и +4 [11–14]. В качестве анионов могут быть не только вышеупомянутые кислородсодержащие анионы и галогениды, но и анионы карбоновых и аминокислот [15, 16], фосфонаты и алкилсульфаты [17–19]. На рис. 1 представлены элементы, которые могут входить в состав бруситоподобных слоёв, и межслоевое пространство СДГ.

Впервые природный минерал гидроталькит (hydrotalcite) с общей формулой  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  был описан Хохштеттером (Hochstetter) [20] в 1842 г. он получил своё название из-за высокого содержания воды и сходства с тальком. Спустя 100 лет неорганическое соединение такого состава было синтезировано в лаборатории Фейткнехтом (Feitknecht) с использованием раствора солей металлов и гидроксида щелочного металла [21].

К классу СДГ относят ряд природных минералов, входящих в надгруппу гидроталькита, и ряд других надгрупп. Согласно официальной номенклатуре, в надгруппу гидроталькита входят 42 минерала, выделенных в 8 отдельных групп: гидроталькита, квинтинита, фужерита, вудвардита, глаукокеринита, вермландита, куальстибита, гидрокалюмита (табл. 1) [22]. Природные минералы и аналогичные им синтетические соединения со структурой гидроталькита также в научной литературе часто называют гидроталькитоподобными соединениями, или «анионными глинами».

Строение слоистых двойных гидроксидов (рис. 2а) тесно связано со строением брусита  $Mg(OH)_2$  — минерала со слоистой кристаллической структурой с тригональной сингонией (рис. 2, б). Брусит состоит из анионов гидроксила, расположенных по принципу плотнейшей гексагональной упаковки, а слои октаэдрических пустот заполнены катионами магния. Таким образом, каждый ион магния окружен 6 гидроксильными анионами. Слои располагаются друг над другом и связаны между собой слабой водородной связью [1, 3, 23]. Бруситоподобные слои гидроталькита образованы ионами  $M^{2+}$  и изоморфно замещающими их ионами  $M^{3+}$ , которые октаэдрически координированы по кислороду и статистически расположены в плоскостях слоёв. За счёт ионов  $M^{3+}$  эти слои приобретают избыточный положительный заряд, что схематически отображает формула  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ . Этот заряд компенсируется различными анионами в межслоевом пространстве, а межслоевой состав можно выразить формулой  $[X_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$  [24, 25].

Возникающий при замещении двухзарядных ионов  $M^{2+}$  на трёхзарядные ионы  $M^{3+}$  избыточный положительный заряд бруситоподобных слоёв гидроталькита компенсируется зарядом анионов  $A^{n-}$ . За счёт этого электростатического взаимодействия обеспечивается стабильность структуры СДГ.

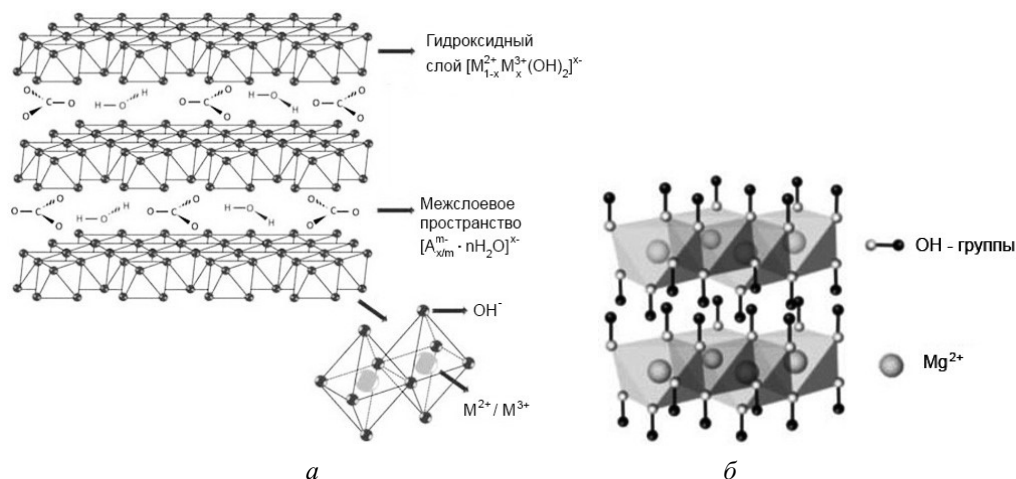


Таблица 1

Природные минералы класса слоистых двойных гидроксидов

Название группы	Минералы	Химическая формула
Гидроталькит	Гидроталькит	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
	Манассеит	
	Пироуарит	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
	Сьегренит	
	Стихтит	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
	Барбертонит	
	Мекснерит	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}](OH)_2 \cdot 4H_2O$
	Иованит	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$
	Дрониноит	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$
	Вудалит	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$
	Десаутельсит	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
	Таковит	$Ni_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
	Реевесит	$(Ni_{16,69}Fe_{0,83}Mg_{0,41}Co_{0,07})Fe_6(OH)_{48}(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$
Квинтинит	Куинтинит	$Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$
	Хармарит	
	Каресит	$Fe_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$
	Закагнаит	$Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$
	Хлормагальюминит	
	Комблаинит	$[(Ni_{4,07}Co_{1,93}(OH)_{12}](CO_3)_{0,68}(OH)_{0,56} \cdot 6,61H_2O$
Фужерит	Фужерит	$Fe_4Fe_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$
	Мессбауэрит	$Fe_6O_4(OH)_8CO_3 \cdot 3H_2O$
Вудвардит	Вудвардит	$Cu_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \cdot 2 \cdot 4H_2O$
	Цинковудвардит	$Zn_{1-x}Al_x(OH)_2(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$
	Хонессит	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}(SO_4) \cdot 4H_2O$
Глаукокеринит	Глаукокеринит	$[(Zn,Cu)_{4,98}Al_{3,02}(OH)_{16}](SO_4)_{1,47}(OH)_{0,08} \cdot 9,10H_2O$
	Гидрохонессит	$Ni_{5,55}Mg_{0,1}Fe_{2,35}(OH)_{16}(SO_4)_{1,18} \cdot H_2O$
	Мунткейтит	$[(Mg_9Fe_3)(OH)_{24}]Mg_2(SO_4)_{3,5} \cdot 9H_2O$
Вермландит	Вермландит	$[Mg_7Al_2(OH)_{18}][Ca(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$
	Шигаит	$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][Na(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$
	Никишерит	$[Fe_6Al_3(OH)_{18}][Na(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$
	Карчевскит	$[Mg_{18}Al_9(OH)_{54}]Sr_2(CO_3)_9(H_2O)_6(H_3O)_5$
Куальстибит	Куальстибит	$Cu_2Al(OH)_6[Sb(OH)_6]$
	Цинкалстибит	$Zn_2Al(OH)_6[Sb(OH)_6]$
Гидрокальумит	Гидрокальумит	$[Ca_4Al_2(OH)_{12}](OH)_{1,56}(CO_3)_{0,22} \cdot 4,76H_2O$
	Кузелит	$Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4) \cdot 6H_2O$





**Рис. 2.** Схематическая структура СДГ (а) и брусита (б)

Помимо анионов, между слоями находятся также молекулы воды. Количество гидроксидов постоянно и определяется катионным составом СДГ, в то время как анионы в межслоевом пространстве могут сравнительно легко замещаться. Для образования фазы гидроталькита необходимо, чтобы значение  $x = M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$  лежало в диапазоне 0,2–0,4. За пределами данного интервала возможно образование побочных фаз. Радиусы катионов, составляющих бруситоподобные слои, не должны отличаться друг от друга более чем в полтора раза. В табл. 2 перечислены некоторые катионы  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  и их радиусы, способные к образованию СДГ.

Таблица 2

Радиусы катионов двух- и трёхвалентных металлов, способных образовывать СДГ [26]

$M^{2+}$ , r, Å	Be 0,30	Mg 0,65	Cu 0,69	Ni 0,72	Co 0,74	Zn 0,74	Fe 0,76	Mn 0,80	Cd 0,97	Ca 0,98
$M^{3+}$ , r, Å	Al 0,50	Ga 0,62	Ni 0,62	Co 0,63	Fe 0,64	Mn 0,66	Cr 0,69	V 0,74	Ti 0,76	In 0,81

Обладая положительным зарядом бруситоподобных слоёв, слоистые двойные гидроксиды могут аккумулировать различные анионы в межслоевом пространстве. Путём изменения состава и соотношения катионов в слое можно менять его заряд, а следовательно, и расстояние между слоями и количество анионов в межслоевом пространстве [27–33]. Наличие в структуре СДГ положительно заряженных слоёв и возможность интеркалирования в межслоевое пространство анионов создают предпосылки получения на их основе эффективных сорбентов для очистки природных и сточных вод от нежелательных анионных примесей, таких как арсенат, хромат, фосфат и др. [34].

Слоистые двойные гидроксиды имеют уникальное свойство, называемое «эффектом памяти», реконструкцией или обратной реструктуризацией [35–40]. Оно заключается в способности образцов, полученных после прокаливания

гидроталькитов, содержащих летучие анионы (например, карбонат-анионы) в мягких условиях, восстанавливать первоначальную слоистую структуру путём адсорбции (интеркаляции) из водных растворов различных анионов. Процесс включает в себя удаление межслоевой воды, анионов и ОН-групп бруситоподобных слоёв при прокаливании, в результате чего образуется смешанный оксид, который восстанавливает слоистую структуру СДГ при контакте с водой и анионами. «Эффект памяти» включает сорбцию воды, которая образует гидроксильные слои, и дальнейшее внедрение молекул воды и анионов в межслоевое пространство. При этом во вновь образующееся межслоевое пространство возможно введение различных анионов, в том числе органических молекул большого размера [32, 41–43]. Внедрение на стадии регидратации в межслоевое пространство СДГ различных модификаторов даёт возможность получать материалы с заданными свойствами для конкретных практических целей.

Слоистые двойные гидроксиды обладают рядом и других специфических свойств, наиболее важными из них являются высокая анионообменная ёмкость, термостабильность и основность.

#### *Высокая анионообменная ёмкость.*

Высокая анионообменная способность СДГ является одним из наиболее важным в практическом отношении свойством.

Количество анионов, которое возможно интеркалировать в структуру СДГ, зависит от соотношения  $M^{2+}/M^{3+}$ , а их размеры и количество молекул воды в межслоевом пространстве влияет на пространственное расположение анионов. На анионообменную способность СДГ влияют температура, рН среды, химический состав слоёв. Установлено, что двухзарядные анионы с лёгкостью вытесняют из межслоевого пространства однозарядные анионы.

Между положительно заряженными гидроксидными слоями СДГ, как было показано выше, могут располагаться неорганические анионы ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.) и органические анионы (карбоксилаты, фосфонаты и др.), а также биологические соединения (аминокислоты, ферменты и др.).

#### *Термостабильность.*

Известно, что слоистые двойные гидроксиды способны сохранять свою структуру при достаточно высоких температурах, однако стабильность зависит от катионного состава образцов. Для многих синтетических СДГ в диапазоне температур 300–400 °С структура сохраняется, но кристалличность образцов при этом падает. При температуре 400–600 °С, как правило, образуются смеси оксидов, при более высоких температурах выкристаллизовываются шпинельные фазы [5, 44, 45].

#### *Основность.*

Важным свойством слоистых двойных гидроксидов является их основность. Основные свойства материалов зависят как от структуры и состава образцов [46–48], так и от условий синтеза и термической обработки [49]. В качестве основных центров СДГ могут выступать и гидроксильные анионы, и сильные льюисовские центры  $O^{2-}-Mn^+$ , первые относятся к гидратированным формам СДГ, вторые — к дегидратированным.

Благодаря разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости слоистые двойные гидроксиды и продукты

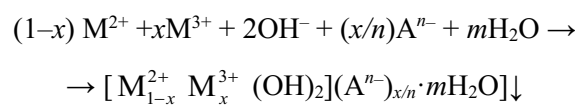
их прокаливания (смешанные оксиды) являются высоко востребованными продуктами. Область применения СДГ довольно обширна, их можно использовать:

- в качестве сорбентов для очистки сточных вод от загрязнителей, таких как цветные металлы (Se, As, Pb, Cr и др.) [50–56], органические вещества [57–62], гербициды и пестициды [63–65];
- в качестве катализаторов и носителей катализаторов [66–74];
- в медицине и фармацевтике [75–84];
- в качестве фото- и электрокатализаторов, в том числе для разложения воды [85–91];
- как перспективные электродные материалы и суперконденсаторы [92–96].

## 1.2. Краткий обзор методов получения

В литературе описано множество методов получения СДГ. Выбор того или иного метода определяется теми свойствами, которыми должны обладать полученные соединения для применения их в конкретной области. Среди наиболее часто используемых можно отметить методы синтеза совместным соосаждением из растворов, реконструкцией и анионообменным способом, а также гидротермальный и механохимический методы.

*Осаждение из растворов* является наиболее распространённым из-за относительной простоты, воспроизводимости и дешевизны и заключается в обработке раствора, содержащего соли двух- и трёхзарядных металлов, щелочным реагентом при контролируемом значении рН по реакции [1, 97–100]:



Он позволяет получать СДГ различного катионного и анионного состава. Механизм соосаждения заключается в конденсации гексааквакомплексов металлов в растворе с образованием бруситоподобных слоёв с равномерным распределением как ионов металлов, так и сольватированных межслоевых анионов.

В качестве щелочного реагента могут быть использованы гидроксиды и/или карбонаты щелочных металлов и аммония [101–103]. Иногда в роли осадителя применяют раствор аммиака [104] или мочевины [105, 106].

После соосаждения часто осуществляют термическую обработку («старение») смеси для улучшения выхода и/или кристалличности образца. Процесс проводят при нагревании суспензии продукта при температурах, обычно не превышающих 100 °С, в течение от нескольких часов до нескольких суток.

Применение метода соосаждения способствует получению материалов, характеризующихся однофазностью и высокой степенью окристаллизованности. Кроме того, структура и фазовый состав образцов также напрямую зависят и от правильно подобранных условий синтеза. В качестве основных параметров синтеза приняты рН среды, время и температура старения осадков СДГ, концентрация катионов металлов и молярное отношение  $M^{2+}/M^{3+}$  [107–111].

Влияние значения рН на формирование структуры СДГ было описано, например, в работах авторов [111], изучавших синтез СДГ состава CuAl-СДГ

и ZnAl-СДГ при разных значениях рН. Было обнаружено, что образование фазы гидроталькита с неодинаковыми катионным и анионным составами происходит при различных значениях рН.

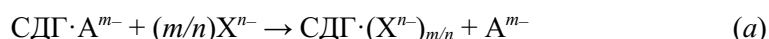
Этап «старения» считается одним из важнейших этапов при синтезе СДГ методом соосаждения. Определяющими факторами на данном этапе являются время и температура старения. Именно от этих условий напрямую зависит кристалличность образцов [112, 113].

Существенным недостатком метода соосаждения является необходимость длительного (иногда несколько суток) выдерживания осажденных аморфных частиц в маточном растворе для их кристаллизации и формирования слоистой структуры.

Метод, основанный на «эффекте памяти» (реконструкция), так же часто используется для синтеза СДГ [114, 115]. Его преимуществом является возможность интеркалирования любых катионов и анионов в структуру СДГ, тем самым генерируя необходимые свойства. Для получения новых соединений прокалённые образцы СДГ (смешанные оксиды) помещают в водный раствор, содержащий необходимые катионы или анионы. Процесс достижения равновесия в растворах при комнатной температуре занимает от 30 мин и до нескольких суток.

Метод обычно используется, когда в межслоевое пространство необходимо интеркалировать крупные анионы. Также он позволяет избежать конкурирующей интеркаляции анионов, образующихся при растворении солей металлов. Данный способ отличается большей сложностью по сравнению с анионным обменом и не всегда может быть успешно применен. Большое слияние на способность к реконструкции оказывают температура прокаливания: слишком большие температуры обжига приводят к подавлению «эффекта памяти». Также важен химический состав гидроксидных слоев. Некоторые катионные композиции СДГ с трудом поддаются регидратации [116]. Если требуется воссоздать СДГ в некарбонатной форме, то во время процесса необходимо поддерживать инертную атмосферу, чтобы избежать растворения в воде углекислого газа и образования карбонат-анионов. Недостатком этого метода является то, что синтезированные с его помощью СДГ обладают низкой степенью кристалличности.

Метод *анионного обмена* особенно полезен, когда невозможно провести соосаждение в присутствии необходимых анионов, например при нестабильности анионов в щелочном растворе или когда прямая реакция между катионами металлов и анионами более благоприятна. Принципиально схему анионного обмена можно описать следующим образом:



или



Процесс (а) описывает ситуацию, когда в СДГ присутствуют одновалентные анионы со слабым электростатическим взаимодействием со слоями, например, нитраты или хлориды. В случае процесса (б) в межслоевом пространстве содержатся восприимчивые к кислотному воздействию анионы, такие как карбонаты. Степень ионного обмена в каждом конкретном случае определяет совокупность факторов [117]: сродство СДГ к интеркалируемому аниону, размер межслоевого пространства, значение рН и химический состав слоёв, который влияет на плотность заряда и состояние гидратации. Также на ионный обмен

оказывает влияние и температура: при более высоких температурах обмен осуществляется проще, но слишком высокие её значения могут негативно сказаться на целостности слоев.

Основные достоинства ионного обмена — простота и возможность получать практически чистые анионные формы СДГ. Его преимуществом, кроме того, является возможность интеркалирования любых катионов и анионов, в том числе комплексных анионов и крупных органических, в структуру СДГ, тем самым генерируются необходимые свойства; к его недостаткам, как и в случае применения метода регидратации, можно отнести то, что зачастую синтезированные этим методом образцы обладают низкой степенью откristаллизованности.

*Гидротермальный метод* считают важным и очень эффективным методом синтеза СДГ. Обычно его проводят при повышенных температуре и давлении. Кроме того, при гидротермальном синтезе варьируют время реакции, температуру старения и давление, тем самым регулируя морфологию и размеры частиц СДГ. Так, изменение температуры улучшает реакционную способность реагентов, их растворимость и скорость диффузии, что способствует формированию однофазных, высокодисперсных, наноразмерных образцов СДГ, обладающих высокой степенью кристалличности и правильной гексагональной формой частиц. На данный момент известно о растущем применении гидротермального метода для синтеза СДГ различного состава [118–121].

*Механохимический метод* становится всё более распространённым для синтеза СДГ [50, 122, 123]. Он предполагает активацию сухих солей и щелочей непрерывным смешиванием и растиранием при помощи высокоэнергетической шаровой мельницы. Механохимический синтез заключается в использовании механической энергии для индуцирования химических реакций либо изменений в структуре и свойствах материалов с целью получения новых соединений. Использование данного метода обусловлено относительно низкой стоимостью, простотой в эксплуатации и отсутствием отходов. Однако образцы, синтезированные этим методом, иногда характеризуются низкой кристалличностью и широким распределением частиц по размерам.

*Микроволновый метод* синтеза считается одним из перспективных. Микроволновым называют неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 30 ГГц. В этом методе нагрев реакционной смеси осуществляется за счёт подводимого микроволнового излучения. Установлено, что метод позволяет оказывать влияние на морфологию и структуру получаемых соединений. Его особенность заключается в высокой скорости формирования структуры СДГ, что является несомненным преимуществом. Характеристики веществ, получаемых при помощи микроволнового синтеза, часто оказываются лучше, чем у образцов, полученных соосаждением. Особенно это касается кристалличности образцов. Иногда за счёт микроволнового воздействия можно добиться результатов, которых не удаётся достигнуть при помощи других методов. К плюсам микроволновой обработки, кроме высокой скорости процесса, относятся: низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта образца и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объёму, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ, высокий коэффициент полезного действия. Варьирование температуры реакционной смеси, времени воздействия микроволнового излучения и некоторых других параметров синтеза позволяет регулировать морфологию получаемых СДГ [124].

Основными достоинствами микроволнового метода является высокая скорость синтеза и энергосбережение. Образцы, синтезированные в условиях микроволновой обработки, характеризуются равномерным распределением частиц по размерам, высокой кристалличностью и однофазностью.

К настоящему времени уже получено значительное количество соединений разного состава при помощи микроволнового метода [124, 125]. Авторами при помощи микроволнового метода синтеза был получен ряд трёхметаллических NiCuCr-СДГ с различным атомным содержанием никеля, меди и хрома. Соли металлов осаждали избытком раствора щёлочи, после чего следовал этап старения под воздействием микроволнового излучения при температуре 50 °С в течение 60 мин. В результате были синтезированы однофазные материалы, проявляющие электрокаталитические свойства в реакции окисления воды. В последнее время стало очень востребованным использование микроволнового синтеза для получения суперконденсаторов на основе СДГ со структурой flower ball [126, 127].

## 2. СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### *Методы исследований*

Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе Eltra CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе SHIMADZU XRD-600 в диапазоне углов  $2\Theta$  от  $6$  до  $70^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на приборе STA 409 фирмы Netzsch. Структурно-поверхностные характеристики определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и VJH.

Для характеристики структур СДГ использовали параметры элементарной ячейки  $c$  и  $a$ . Параметр  $c$  зависит от размера межслоевого аниона, параметр  $a$  характеризует расстояние между двумя катионами в слое.

Для кристаллов такого типа параметры  $c$  и  $a$  рассчитывают по следующим формулам:  $c = 3d_{\{003\}}$ ;  $a = 2d_{\{110\}}$ , где  $d_{\{003\}}$  и  $d_{\{110\}}$  — межплоскостные расстояния отражений  $\{003\}$  и  $\{110\}$  на рентгенограмме образца, Å.

Межплоскостные расстояния  $d_{\{003\}}$  и  $d_{\{110\}}$  рассчитывали по уравнению Вульфа — Брэгга:  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ , где  $n$  — порядок отражения;  $\lambda$  — длина волны, Å;  $d$  — величина межплоскостного расстояния, Å;  $\theta$  — угол отражения, град. Точность расчётов для величин  $c$  и  $a$  составляла приблизительно 2,5 и 2 % соответственно.

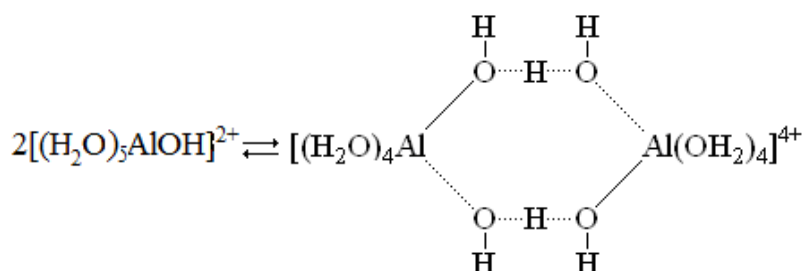
Изучение морфологии экспериментальных образцов проводилось в Центре коллективного пользования «Перспективные технологии и материалы» Севастопольского государственного университета с использованием электронного растрового настольного микроскопа PhenomProX, снабжённого энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с кремниевым дрейфовым детектором, охлаждаемым элементом Пельтье, при ускоряющем напряжении 5 кВ.

### 2.1. Физико-химические основы твердофазного синтеза оксидов-гидроксидов металлов

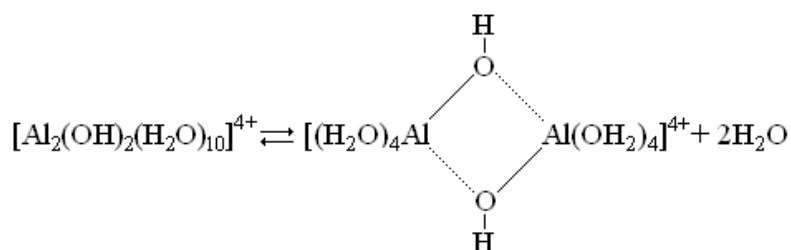
Основным методом получения оксидов-гидроксидов металлов в настоящее время является их осаждение из растворов соответствующих солей под действием оснований [97–100, 128–131]. Однако при использовании этого метода получают сильно обводнённые и плохо фильтруемые осадки гидроксидов, что затрудняет использование этого метода, а промывка таких осадков требует значительного количества воды и приводит к образованию больших объёмов промывных вод с низким содержанием солей, что, в свою очередь, существенно затрудняет их утилизацию.

Ранее в ИХТРЭМС КНЦ РАН был разработан метод, в его основе положение о том, что образование малорастворимых гидроксидов металлов происходит в результате гидролиза, реализуемого по механизму депротонирования

молекул воды, координированных вокруг катиона металла [132]. Однако гидролиз не носит простого ступенчатого характера, а осложнён полимеризационными процессами, приводящими к формированию полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) металлов. Гидроксокомплексы отличаются многообразием полиядерных форм, первой ступенью которых являются обычно димеры [133], которые формируются за счёт образования водородной связи между ОН-группой одного мономера и координированной молекулой воды другого, что наглядно можно продемонстрировать на примере гидролиза солей алюминия:



Далее происходит образование оловых соединений, которые являются результатом дегидратации димера:



Формирование более сложных полимерных комплексов происходит также через протолитическую диссоциацию координированной воды, присоединение нового элемента и дегидратацию.

Процесс полимеризации трудно поддаётся регулированию и сопровождается неравновесным распределением ПГК на стадии поликонденсации акваионов металла, что является принципиальной причиной невоспроизводимости свойств получаемых осадков ГОМ. Следовательно, для ограничения или предотвращения полимеризации ионов необходимо существенно ограничить их подвижность.

Наименьшей подвижностью обладают частицы вещества, находящегося в твёрдом состоянии. В связи с этим представлялось актуальным проведение исследований по установлению возможности осуществления гидролиза кристаллогидратных солей алюминия. Предпосылкой к постановке исследований послужило то обстоятельство, что гидролиз солей осуществляется за счёт депротонирования молекул воды, координированных вокруг атома металла.

Выполненные исследования установили возможность реализации процесса гидролиза кристаллогидратных солей металлов, находящихся в твёрдом состоянии под действием основного реагента [134–137]. Образующиеся в ходе



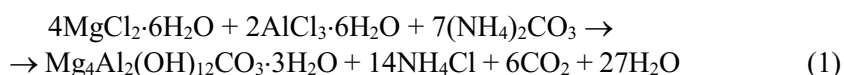
твердофазного гидролиза гидроксиды металлов (гидратированные оксиды) характеризуются более высокой степенью отделения от маточных растворов, пониженной обводненностью, существенно меньшим размером частиц и более равномерным составом, чем осадки, полученные при смешении растворов солей металлов и аммиака.

На основании проведённых исследований было предложено использовать данный метод при получении слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ). Ниже приводятся основные результаты проведённых исследований по получению Mg-Al СДГ методом твердофазного взаимодействия и изучению их физико-химических свойств.

## 2.2. Синтез Mg-Al слоистых двойных гидроксидов

В качестве исходных реагентов для получения слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия были использованы следующие реактивы квалификации ч. д. а.:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . В лопастной смеситель-измельчитель фирмы WARING при комнатной температуре засыпали определённое количество гексагидратов хлоридов магния и алюминия и тщательно гомогенизировали в течение 15–20 мин. Полученную смесь солей Mg и Al выгружали из смесителя, после чего засыпали в него расчётное количество карбоната аммония и включали перемешивание. Затем в 3–4 приёма вводили в аппарат смесь солей Mg и Al. Продолжительность смешения составляла 25–30 мин.

Синтез протекал в соответствии с уравнением химической реакции:



Для обеспечения полноты протекания реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  брали с избытком 10 и 20 % (образцы СДГ-1 и СДГ-2 соответственно) сверх количества, стехиометрически необходимого по реакции (1).

Полученную реакцию массу выщелачивали при отношении Ж:Т = 5:1 и температуре 60 °С в течение 30 мин. Образовавшуюся суспензию фильтровали, осадок промывали на фильтре до отсутствия в промывных водах  $\text{Cl}^-$ -иона (по  $\text{Ag}^+$ ). Промытый осадок высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы и анализировали.

Согласно химическому анализу, содержание магния и алюминия в синтезированных образцах составило, мас. %:

- СДГ-1: Mg — 20,50; Al — 11,85;
- СДГ-2: Mg — 21,40; Al — 12,05 (мольное соотношение Mg:Al = 1,95 и 2,05 соответственно).

Дифрактограммы синтезированных образцов идентичны и имеют вид, типичный для хорошо закристаллизованных слоистых структур, о чём свидетельствует необходимый набор базальных кратных рефлексов (рис. 3). Идентификация фаз показала, что синтезированные образцы представляют собой слоистый гидроксид состава  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , который является аналогом природного минерала квинтинита [138, 139].

Формирование СДГ данного состава подтверждают и другие методы физико-химического анализа.

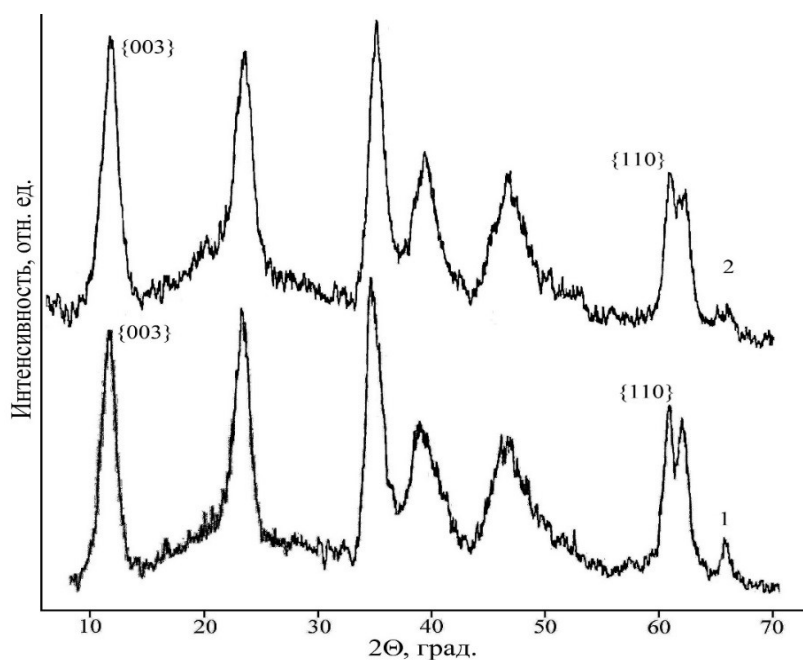


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированных образцов СДГ-1 и СДГ-2

На ИК-спектре образца СДГ-1 (ИК-спектр образца СДГ-2 идентичен) фиксируются полосы поглощения, характерные для квинтинита (рис. 4) [139, 140]. Интенсивная полоса с максимумом при  $3448\text{ см}^{-1}$  вызвана колебаниями гидроксильных групп; слабое плечо в области поглощения  $3100\text{--}2750\text{ см}^{-1}$  интерпретируется как результат взаимодействия молекул воды и межслоевых карбонатных групп; плечо в области  $1750\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям Н-О-Н. Интенсивный пик при  $1363\text{ см}^{-1}$  обусловлен колебаниями карбонатных групп, имеющих слабое плечо при  $1400\text{ см}^{-1}$ , наличие которого обычно связывают с отклонением симметрии карбонатной группы; слабое плечо при  $862\text{ см}^{-1}$  может быть отнесено к карбонатным или гидроксильным группам. Полоса с максимумом при  $792\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям Al-OH; полоса поглощения при  $664\text{ см}^{-1}$  может быть интерпретирована как результат колебания комплексов Mg-OH (или Me-OH). Узкие пики при  $559$  и  $452\text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям Me-O, Me-O-Me и O-Me-O.

На дифференциальной кривой ДСК-ТГ образца СДГ-2 (рис. 5) отсутствуют какие-либо эффекты, характерные для индивидуальных гидроксидов магния и алюминия. Согласно кривой ТГ, выделяются две основные области потери массы при термическом разложении синтезированного  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\cdot\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . До температуры приблизительно  $250\text{ °C}$  происходит удаление физической адсорбированной и межслоевой воды, а также частичное дегидроксилирование и незначительное удаление карбонатных групп. По мере дальнейшего повышения температуры (до  $\sim 400\text{ °C}$ ) практически завершается дегидроксилирование бруситовых слоёв, при более высокой температуре происходит полная декарбонизация, а также разрушение слоистой структуры.

Полученные результаты согласуются с данными по исследованию термического разложения слоистых двойных гидроксидов различного состава [141].

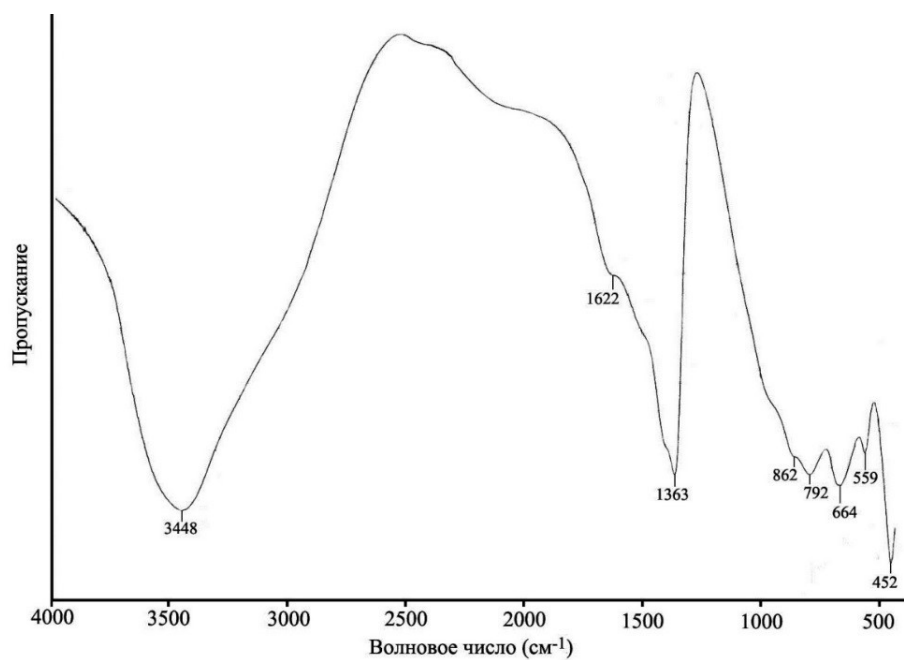


Рис. 4. ИК-спектр образца СДГ-1

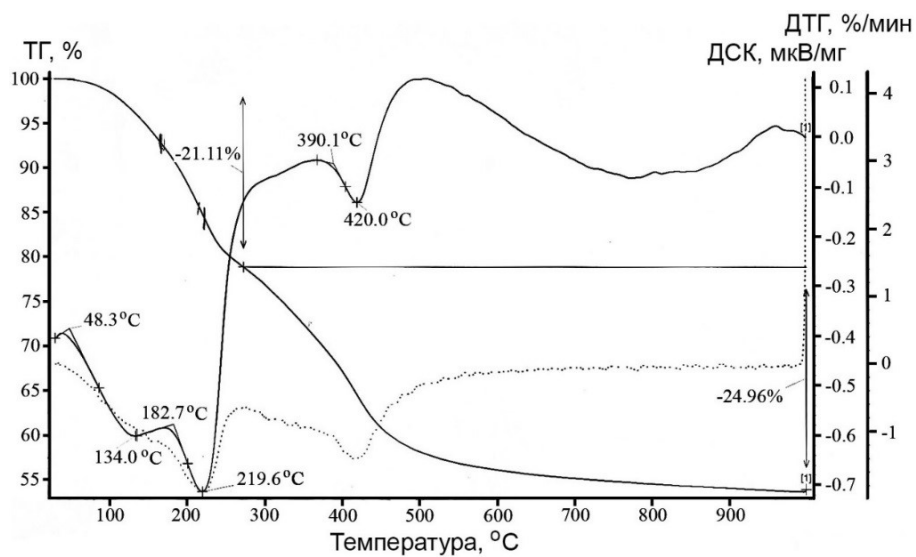


Рис. 5. ДСК-ТГ образца СДГ-2

Кристаллооптический анализ показал, что синтезированный продукт представлен поликристаллическими образованиями разнообразного облика с показателем преломления в интервале значений 1,516–1,530. Согласно [142], этот показатель для квинтинита оставляет 1,533, то есть полученный результат вполне согласуется с известными данными. Некоторые структурно-поверхностные свойства синтезированных образцов Mg-Al СДГ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Структурно-поверхностные свойства образцов Mg-Al СДГ

№ п/п	Показатель	СДГ-1	СДГ-2
1.	Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	43,82	37,1
2.	Удельный объём пор ( $1,7 \text{ nm} \leq d \leq 300 \text{ nm}$ ), определённый по методу ВЈН (десорбционная ветвь), см <sup>3</sup> /г	0,12	0,10
3.	Диаметр пор по методу ВЈН (десорбционная ветвь), нм	8,01	6,12

Полученные результаты подтвердили исходное предположение о том, что количества воды, содержащегося в кристаллогидратных солях Mg и Al, достаточно для протекания реакции по уравнению (1) и что при условии обеспечения эффективного контакта реагирующих компонентов, даже без их радикального измельчения (механоактивации), может быть синтезирован слоистый гидроксид Mg и Al. При этом, поскольку при смешении кристаллические решётки солей не разрушаются, происходит их быстрая трансформация в слоистую структуру двойного гидроксида, что предопределяет существенно более высокую эффективность предложенного способа [143, 144] по сравнению с методом соосаждения.

### 2.3. Исследование процесса терморазложения слоистого двойного гидроксида Mg и Al

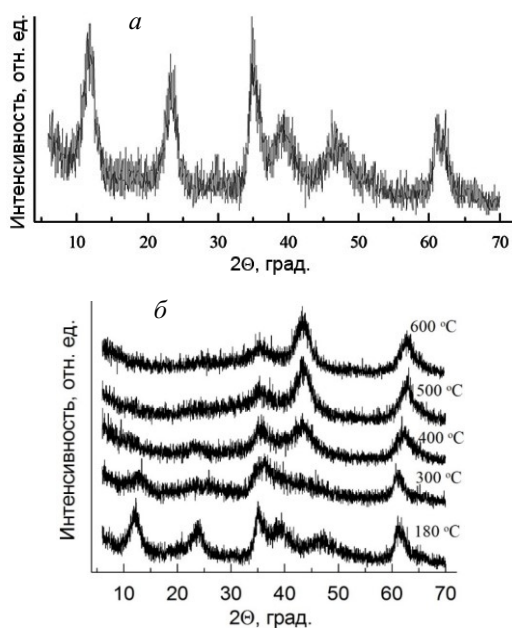


Рис. 6. Дифрактограммы синтезированного (а) и термообработанных образцов (б) Mg-Al СДГ

при температуре 100 и 180 °С [145]. Таким образом, реальная химическая формула синтезированного СДГ имеет вид  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\cdot\text{CO}_3\cdot 3,85\text{H}_2\text{O}$ .

Для изучения изменения фазового состава продуктов термообработки синтезированного образца Mg-Al СДГ его термообработку проводили в интервале температур 180–600 °С с выдержкой в течение 2 часов при заданной температуре.

По данным РФА, при обработке Mg-Al СДГ до 180 °С структура СДГ не претерпевает каких-либо значительных изменений, о чём свидетельствуют практически неизменные вид и значения дифракционных углов ( $\Theta$ ) на дифрактограммах образцов — исходного (рис. 6а) и прокалённого (рис. 6б, 180 °С). При этом потеря массы составила 14,3 %, что соответствует 3,85 молекулам кристаллизационной  $\text{H}_2\text{O}$  на одну формульную единицу СДГ, оцениваемым по разности масс образцов, высушенных



неправильной формы. Однако как размер частиц термообработанного образца, так и диаметр их пор существенно меньше аналогичных величин для исходного СДГ, при этом частицы исходного СДГ имеют чешуйчатую структуру, что особенно чётко видно на частицах бóльшего размера при меньшем ( $\times 1000$  раз) увеличении.

Результаты ДСК-ТГ анализа представлены на рис. 8. Из представленных данных видно, что основная потеря массы Mg-Al СДГ происходит в две стадии (рис. 8а). Первая стадия, очевидно связанная с потерей кристаллизационной воды и гидроксильных групп, лежит в интервале температур 180–275 °С, вторая, обусловленная дальнейшим полным его разложением с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и, возможно,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ , — в интервале температур 375–550 °С. При этом экстремумы на кривых ДСК (рис. 8б) находятся, в зависимости от скорости нагрева, в интервалах температур 180–215 и 400–440 °С соответственно.

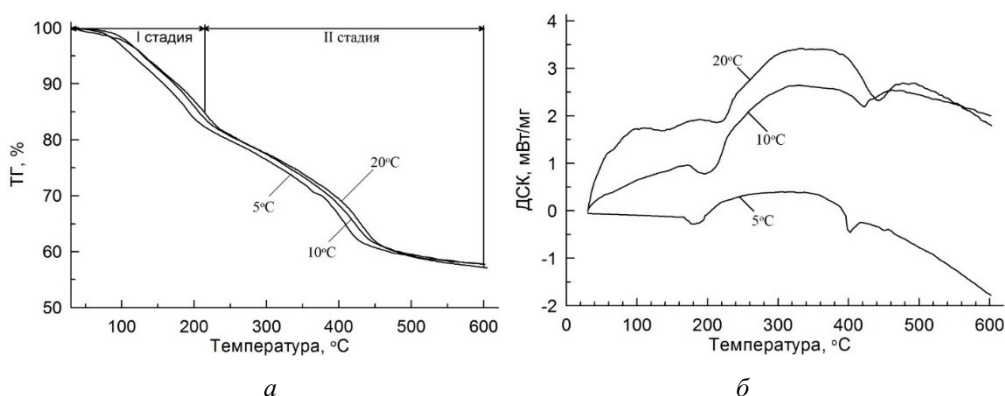


Рис. 8. ТГ (а) ДСК (б) образцов Mg-Al СДГ

Для определения кажущейся энергии активации  $E_a$  стадий процесса терморазложения Mg-Al СДГ использован безмодельный метод Киссинджера [147], основанный на взаимосвязи положения температурных экстремумов на кривых ДСК от скорости нагрева:

$$\ln(\nu/T_m^2) = C - E_a/(R \cdot T_m),$$

где  $\nu$  — скорость нагрева;  $T_m$  — температура максимума на кривой ДСК;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

В табл. 4 представлены значения  $T_m$  в зависимости от скорости нагрева  $\nu$  для двух стадий процесса (см. рис. 8а).

Таблица 4

Температура максимума  $T_m$  и скорость нагрева  $\nu$  для стадий терморазложения

Стадия	Скорость нагрева, град/мин	Температура экстремума, °С	Стадия	Скорость нагрева, град/мин	Температура экстремума, °С
I	5	179	II	5	402
	10	196		10	421
	20	215		20	438

Исходя из полученных значений  $T_m$  были найдены зависимости  $\ln(v/T_m^2) \sim f(1/T_m)$  для двух стадий процесса (см. табл. 4). Значения коэффициентов детерминации  $R^2$  (более 0,999) для полученных уравнений однозначно свидетельствуют об их полной адекватности экспериментальным данным. На основании представленных данных были рассчитаны энергии активации стадий процесса, численно равные тангенсу наклона соответствующей прямой (см. рис. 5), взятому с обратным знаком ( $E_a = -\text{tg } \alpha$ ) (табл. 5). Полученные величины  $E_a$  хорошо согласуются с литературными данными, а их значения указывают на то, что обе стадии являются одностадийными кинетическими процессами [146, 148].

Таблица 5

Уравнения прямых зависимостей  $\ln(v/T_m^2) \sim f(1/T_m)$   
и энергия активации стадий процесса терморазложения

Стадия	Уравнение	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль
I	$y = 6,104 - 7559,1x$	$> 0,999$	62,85
II	$y = 13,836 - 17063,1x$	$> 0,999$	141,86

Проведённые исследования [149] показали, что процесс терморазложения Mg-Al СДГ протекает в две стадии. На первой стадии, в области температур 180–275 °С, происходит отщепление кристаллизационной воды и гидроксильных групп, вторая обусловлена дальнейшим полным его разложением с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и, возможно,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  — в интервале температур 375–550 °С. При этом экстремумы на кривых ДСК (в зависимости от скорости нагрева) находятся в интервалах температур 180–215 и 400–440 °С соответственно. Кажущиеся энергии активации  $E_a$  обеих стадий процесса терморазложения, определённые по безмодельному методу Киссинджера, составили 62,85 и 141,86 кДж/моль соответственно. Полученные значения энергии активации хорошо согласуются с литературными данными и свидетельствуют, что обе стадии являются одностадийными кинетическими процессами.

#### 2.4. Влияние условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов Mg и Al

Для изучения влияния условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных Mg-Al СДГ 0,5 г прокалённого при 600 °С в течение 2 часов их репульпировали в 100 мл дистиллированной воды и растворах  $\text{NaHCO}_3$  с концентрациями 0,1 и 1 моль/л, после чего суспензии выдерживались при перемешивании в течение 0,5, 2, 6 и 24 часов. По завершении процесса суспензии разделялись на фильтре, полученные осадки промывались на фильтре до достижения рН промывных вод ( $\sim 7$ ), сушились до постоянной массы при 100 °С и анализировались.

Кислотно-основные свойства поверхности Mg-Al СДГ исследовали методом прерывного титрования суспензии [150]. Для определения значения изоионной точки ( $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ ) определялись значения рН дистиллированной воды со значениями от 1 до 10 ( $\text{pH}_0$ ), до и после контакта с исследуемыми образцами. Различная

кислотность дистиллированной воды создавалась путём прибавления к нему определённого количества 0,1М раствора HCl или KOH. Навески образцов массой 0,4 г помещались в колбы, куда добавлялось по 30 мл дистиллированной воды. После этого суспензия выдерживалась при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 2 часов для установления адсорбционно-десорбционного равновесия, затем её фильтровали и измеряли pH фильтрата ( $pH_k$ ).

По разнице значений кислотности раствора до адсорбции ( $pH_0$ ) и после адсорбции ( $pH_k$ ) находили изменение ( $\Delta pH$ ) в результате гидролитической адсорбции:

$$\Delta pH_i = pH_{0,i} - pH_{k,i}.$$

Точка пересечения графика зависимости  $\Delta pH \sim f(pH_0)$  для исследуемого образца с осью абсцисс даёт значение изоионной точки поверхности ( $pH_{иит}$ ).

Для определения количества молекул кристаллизационной  $H_2O$  на одну формульную единицу восстановленных СДГ часть высушенного при 100 °С осадка дополнительно подвергали термообработке при 180 °С [149].

Дифрактограмма прокалённого образца Mg-Al СДГ и её описание приведены ранее (см. рис. 4), дифрактограммы восстановленных образцов Mg-Al СДГ — на рис. 9. Из представленных данных видно, что в первые 30 мин, независимо от вида восстановительной среды, структура образцов не претерпевает каких-либо значительных изменений. Рефлексы, характерные для слоистой структуры, появляются при продолжительности процесса восстановления 2 часа, а окончательное формирование слоистой структуры достигается при более длительной продолжительности процесса (6 часов).

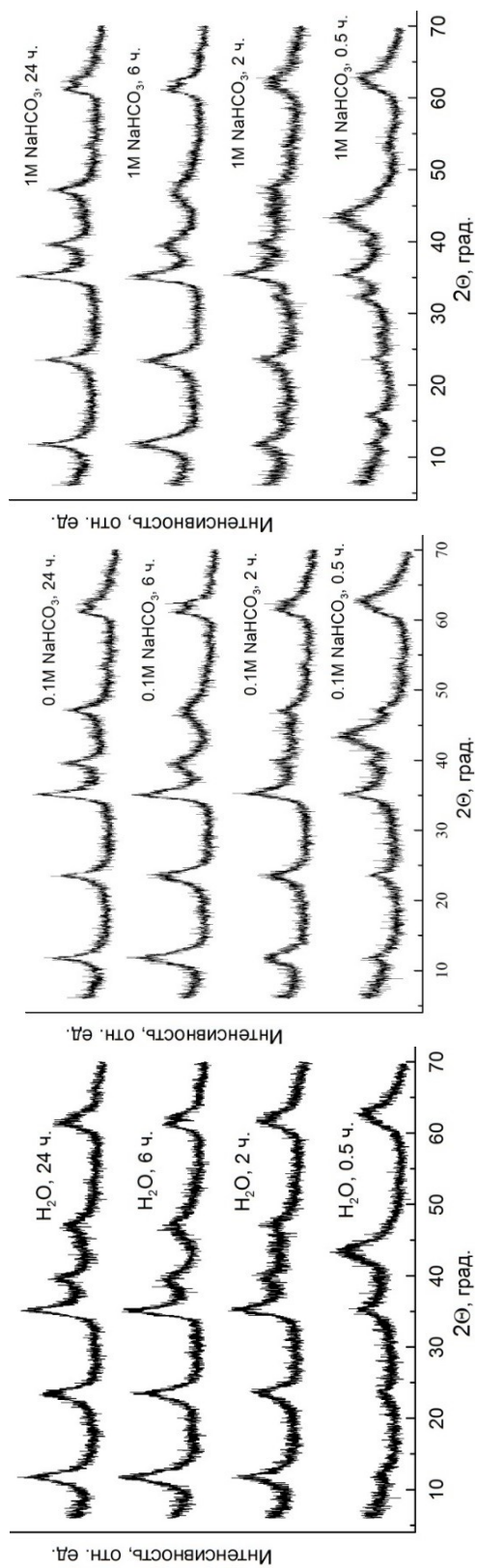
Расчётное количество молекул кристаллизационной  $H_2O$  ( $n$ ) на одну формульную единицу всех образцов восстановленных СДГ составило 3 (разность масс образцов, высушенных при температуре 100 и 180 °С, составила 11,4–11,7 %). Таким образом, реальная химическая формула восстановленных образцов СДГ имеет вид:  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$  ( $n = 3$ ), что существенно (по количеству молекул воды) отличает её от исходного синтезированного образца ( $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3,85H_2O$ ;  $n = 3,85$ ).

В табл. 6 приведены основные структурно-поверхностные свойства образцов, полученных методами БЭТ и ВЛН. Анализ данных таблицы показывает, что образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 часов (независимо от используемой среды) имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), существенно не отличающиеся от исходного образца СДГ. В то же время значение такого важного показателя, как удельный объём пор, возрастает в 1,3–1,5 раза (с 0,121 до 0,159–0,183 см<sup>3</sup>/г). Это можно объяснить образованием на начальном этапе восстановления относительно мелких пористых частиц СДГ вследствие присутствия большого количества дефектов в их структуре.

При увеличении продолжительности процесса восстановления (регидратации) до 6 часов происходит перекристаллизация образовавшихся частиц СДГ и упорядочивание их структуры (снижение дефектности), что приводит к снижению как удельной поверхности частиц, так и их пористости (удельного объёма пор) в 1,9 раза для обоих показателей.

Изотермы сорбции-десорбции азота исходного и восстановленных образцов Mg-Al СДГ соответственно представлены на рис. 10 и 11.



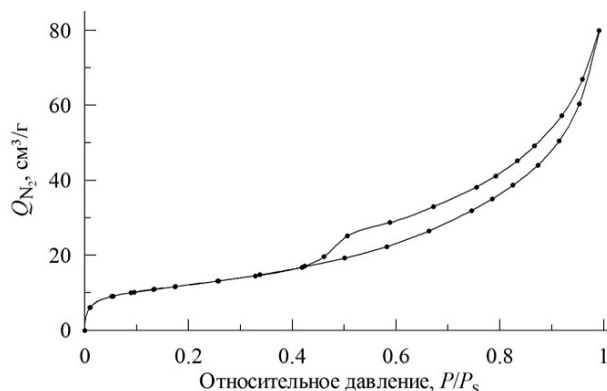


**Рис. 9.** Дифрактограммы образцов, полученных регидратацией Mg-Al СДГ, прокаленного при температуре 600 °С (среда восстановления и продолжительность регидратации указана на графиках)

Таблица 6

## Структурно-поверхностные свойства образцов Mg-Al СДГ

Показатель	Номер образца						
	Исходный	1	2	3	4	5	6
Среда	–	H <sub>2</sub> O	0,1M NaHCO <sub>3</sub>	1M NaHCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	0,1M NaHCO <sub>3</sub>	1M NaHCO <sub>3</sub>
Время восстановления, час	–	2					
1. Удельная поверхность БЭТ (S <sub>БЭТ</sub> ), м <sup>2</sup> /г	43,82	41,92	47,08	44,22	23,97	21,81	24,51
2. Удельная поверхность микропор (d < 1,7 нм), м <sup>2</sup> /г	0,41	3,75	2,78	2,22	0,37	1,08	0,71
3. Удельная внешняя поверхность (S <sub>внеш.</sub> ), м <sup>2</sup> /г	43,41	38,17	44,30	42,00	23,60	20,73	23,80
4. Удельный объём пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм), ВПН, см <sup>3</sup> /г	0,121	0,159	0,183	0,169	0,095	0,086	0,084
5. Средний диаметр пор, ВПН, нм	8,88	12,43	12,74	12,68	11,62	11,23	10,13



**Рис. 10.** Изотерма сорбции-десорбции  $N_2$  исходного образца Mg-Al СДГ

Вид изотерм восстановленных образцов СДГ (см. рис. 11) существенно не отличается от изотермы исходного образца СДГ (см. рис. 10). На них так же присутствует петля гистерезиса, характерная для мезопористых веществ. Относительно небольшое увеличение сорбированного азота в области малых значений относительного давления  $P/P_s$  ( $< 0,05$ ), как и в случае исходного образца, говорит об отсутствии (или незначительном количестве) микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм), для которых характерен резкий рост количества сорбированного вещества (в данном случае —  $N_2$ ) в интервале малых значений  $P/P_s$ .

На рис. 12–13 представлены результаты экспериментов по определению  $pH_{\text{инт}}$  в координатах  $\Delta pH_i - pH_0$ , математической обработкой которых были получены уравнения функциональных зависимостей исходного и восстановленных образцов Mg-Al СДГ  $\Delta pH_i \sim f(pH_0)$  и рассчитаны значения  $pH_{\text{инт}}$  их поверхностей (табл. 7).

Таблица 7

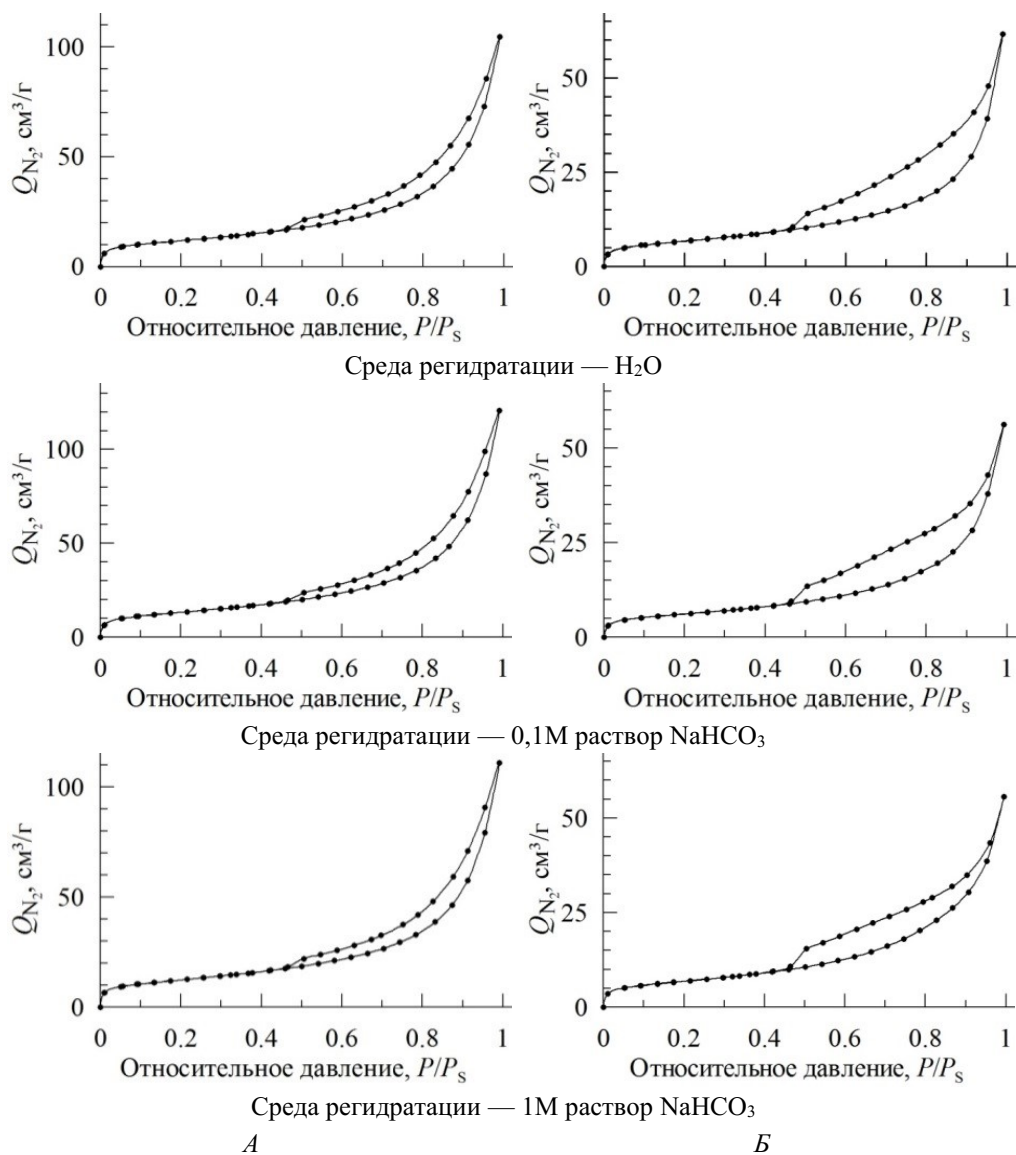
Кислотно-основные свойства регидратированных образцов Mg-Al СДГ

Условия регидратации		Зависимость $\Delta pH \sim f(pH_0)$	$R^2$	$pH_{\text{инт}}$
Среда	Время, ч			
Исходный Mg-Al СДГ		$\Delta pH = 1,019 \cdot pH_0 - 7,832$	0,997	7,69
$H_2O$	2	$\Delta pH = 1,015 \cdot pH_0 - 9,686$	0,997	9,54
	6	$\Delta pH = 0,940 \cdot pH_0 - 9,452$	0,998	10,06
0,1M раствор $NaHCO_3$	2	$\Delta pH = 0,959 \cdot pH_0 - 9,266$	0,999	9,66
	6	$\Delta pH = 0,918 \cdot pH_0 - 8,138$	0,996	8,86
1M раствор $NaHCO_3$	2	$\Delta pH = 0,977 \cdot pH_0 - 9,853$	0,998	10,08
	6	$\Delta pH = 0,959 \cdot pH_0 - 9,629$	0,999	10,04

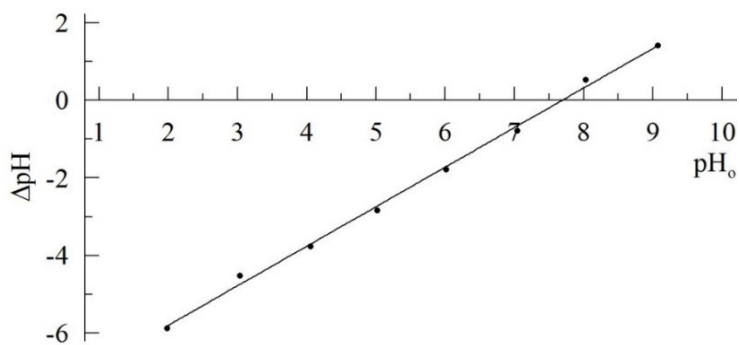
Вид зависимости  $\Delta pH \sim f(pH_0)$  (см. рис. 12–13) как для исходного, так и для восстановленных образцов Mg-Al СДГ характерен для полифункциональной поверхности, на которой нет адсорбированных примесей, степень диссоциации которых превышает диссоциацию активных центров самого твёрдого тела и изменяет химическое равновесие на поверхности [150].

Как видно из данных табл. 5,  $p_{\text{НииТ}}$  регидратированных образцов Mg-Al СДГ выше  $p_{\text{НииТ}}$  ( $\sim 7,7$ ) исходного образца и практически не зависит от условий регидратации (среды и продолжительности) и составляет  $9,7 \pm 9\%$ . По значению  $p_{\text{НииТ}}$  (см. табл. 5) можно прогнозировать преимущественное направление извлечения ионов из раствора при применении образцов Mg-Al СДГ в качестве сорбентов.

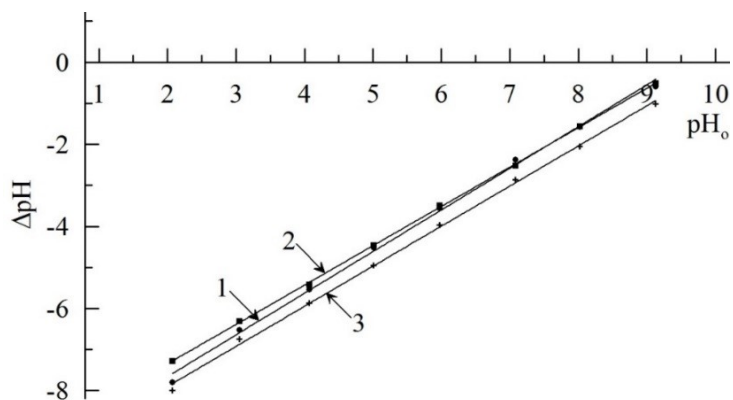
Если  $p_{\text{НииТ}}$  более 7, происходит преимущественное извлечение катионов из раствора, если ниже, то поверхность заряжена положительно и материал работает как анионообменник [150, 151].



**Рис. 11.** Изотермы сорбции-десорбции  $\text{N}_2$  восстановленных образцов Mg-Al СДГ. Продолжительность регидратации: *A* — 2 часа; *B* — 6 часов

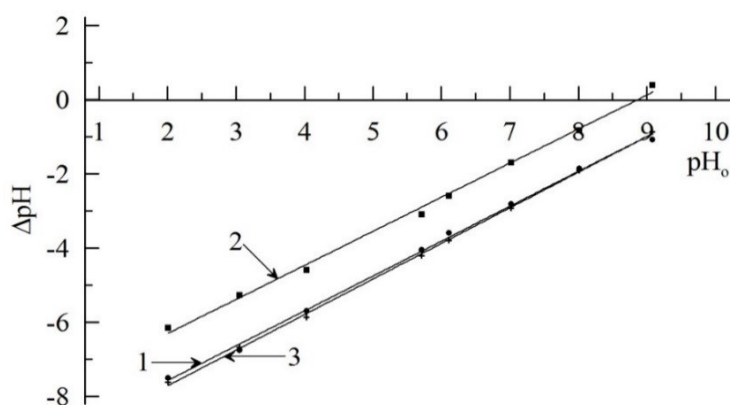


**Рис. 12.** Зависимость  $\Delta pH \sim f(pH_0)$  фильтратов суспензии исходного образца Mg-Al СДГ



Среда регидратации:  
 1 —  $H_2O$ ; 2 — 0,1M раствор  $NaHCO_3$ ; 3 — 1M раствор  $NaHCO_3$

**Рис. 13.** Зависимость  $\Delta pH \sim f(pH_0)$  фильтратов суспензий регидратированных образцов Mg-Al СДГ (продолжительность регидратации Mg-Al СДГ — 2 часа)



Среда регидратации: 1 —  $H_2O$ ; 2 — 0,1M раствор  $NaHCO_3$ ; 3 — 1M раствор  $NaHCO_3$

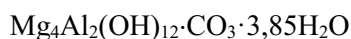
**Рис. 14.** Зависимость  $\Delta pH \sim f(pH_0)$  фильтратов суспензий регидратированных образцов Mg-Al СДГ (продолжительность регидратации Mg-Al СДГ — 6 часов)

Как следует из представленных в табл. 5 данных,  $pH_{ит}$  исследованных образцов составляет 9–10, что даёт основание говорить о высокой сорбционной способности как синтезированного, так и регидратированных образцов Mg-Al СДГ по отношению к ионам цветных металлов, перспективности их использования в процессах очистки вод различного происхождения от этих ионов. При этом более высокие значения  $pH_{ит}$  регидратированных образцов СДГ наводят на мысль о более высокой их сорбционной способности, по сравнению с исходным. Однако окончательное решение о применении синтезированного или его регидратированного образца (вследствие дополнительных затрат на термообработку и восстановление) возможно только на основании комплексной технико-экономической оценки.

В ходе проведённых исследований установлено [149]:

1. Все восстановленные образцы Mg-Al СДГ сохраняют структуру исходного образца, вид изотерм сорбции-десорбции азота которых существенно не отличается от первоначального.

2. В результате термообработки с последующей регидратацией синтезированные образцы Mg-Al СДГ с исходной формулой



восстанавливаются до состава  $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$  независимо от вида восстановительной среды и продолжительности регидратации.

3. Образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 часов (независимо от используемой среды), имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), которые не отличаются от исходного образца СДГ ( $44,4 \pm 6 \%$  и  $43,8 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно), а их удельный объём пор возрастает в 1,3–1,5 раза (с  $0,121$  до  $0,159\text{--}0,183 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

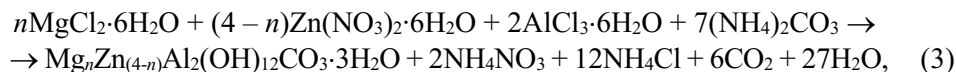
4.  $pH$  изоионной точки регидратированных образцов Mg-Al СДГ практически не зависит от условий регидратации (среды и продолжительности) и составляет  $9,7 \pm 9 \%$ , что даёт основание говорить о высокой сорбционной способности как синтезированного, так и регидратированных образцов Mg-Al СДГ по отношению к ионам цветных металлов.

## **2.5. Влияние замещения Mg на Zn в составе слоистых двойных гидроксидов Mg и Al на их физико-химические свойства**

Исследования, проведённые рядом авторов, показали, что адсорбционная способность СДГ сильно зависит от вида ионов металлов  $M^{II}$  и их молярного соотношения с ионами  $M^{III}$  [152]. Например, примесь цинка или железа к адсорбентам на основе СДГ, содержащих магний или алюминий, повышает их эффективность [153, 154].

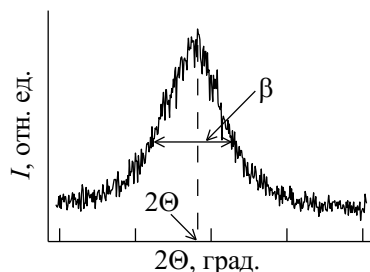
Целью данных исследований явилось изучение влияния замещения Mg на Zn в структуре слоистых двойных гидроксидов алюминия, полученных разработанным нами способом, на их физико-химические свойства, которые, как известно, коррелируются с адсорбционной способностью [155, 157].

Получение двойных гидроксидов магния-цинка и алюминия (Mg(Zn)-Al СДГ) осуществляли разработанным нами методом твердофазного синтеза [143, 144] по уравнению:



где  $2 \leq n < 4$ .

Степень замещения магния на цинк и расчётные (ожидаемые) химические формулы синтезируемых образцов представлены в табл. 8.



К расчёту  $d_{\text{кр}}$

Оценку величины областей когерентного рассеивания (ОКР)  $d_{\text{ОКР}}$ , характеризующих размер первичных кристаллитов (см. рис.), рассчитывали по уравнению Шеррера [155]:

$$d_{\text{кр}} = \frac{0,9\lambda}{b \cdot \cos \Theta}, \quad (4)$$

где 0,9 — безразмерный форм-фактор,  $\lambda$  — длина монохроматической волны, 1,54178 Å,  $b$  — ширина пика на половине высоты линии, рад.,  $\Theta$  — угол дифракции, град.

Таблица 8

#### Характеристика образцов Mg(Zn)-Al СДГ

Номер образца	Степень замещения Mg на Zn, мол. % / отношение Mg:Zn, мол.	Химическая формула
1	12,5/7	$\text{Mg}_{3,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	25/3	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	37,5/1,67	$\text{Mg}_{2,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	50/1	$\text{Mg}_2\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Обработку полученных результатов проводили по линейной форме уравнения БЭТ (С. Брунауэр, Т. Эммэтт и Э. Тэллер), позволяющей производить расчёт удельной поверхности мезопористых веществ:

$$\frac{1}{Q(P_s/P - 1)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C - 1}{Q_m C} (P/P_s), \quad (5)$$

где  $P$  — давление газа;  $P_s$  — давление его насыщенных паров;  $Q$  — масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_s$ ;  $Q_m$  — максимальная ёмкость адсорбционного монослоя сорбента,  $C$  — константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое, и, следовательно, её значение характеризует взаимодействие адсорбент-адсорбат:

$$-\Delta G^\circ = RT \cdot \ln C, \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·(моль·К)<sup>-1</sup>;  $T$  — термодинамическая температура, К.

Результаты химического анализа полученных образцов Mg(Zn)-Al СДГ приведены в табл. 9. Как видно из данных таблицы, химический состав и расчётное соотношение Mg:Zn удовлетворительно соответствует ожидаемым

химическим формулам (табл. 6), что позволяет предположить образование именно Mg(Zn)-Al СДГ с приведёнными в табл. 8 формулами.

Таблица 9

Химический состав синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ ( $n = 3$ )

Содержание, мас. %				Степень замещения Mg на Zn, мол. % Отношение Mg:Zn, мол. (среднее значение)
MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Образец 1				
28,3–28,9	8,3–8,7	20,7–21,1	12,1–12,4	12,8/6,81:1
Образец 2				
23,3–23,7	15,8–16,1	19,8–20,4	12,1–12,4	25,1/2,98:1
Образец 3				
18,7–19,1	22,7–23,2	19,1–19,4	11,2–11,5	37,5/1,67:1
Образец 4				
14,4–14,7	29,3–29,7	18,5–18,8	10,7–11,2	49,8/1,01:1

На рис. 15 приведены дифрактограммы полученных образцов Mg(Zn)-Al СДГ, для сравнения здесь же приведена и дифрактограмма образца слоистого двойного гидроксида магния и алюминия (Mg-Al СДГ).

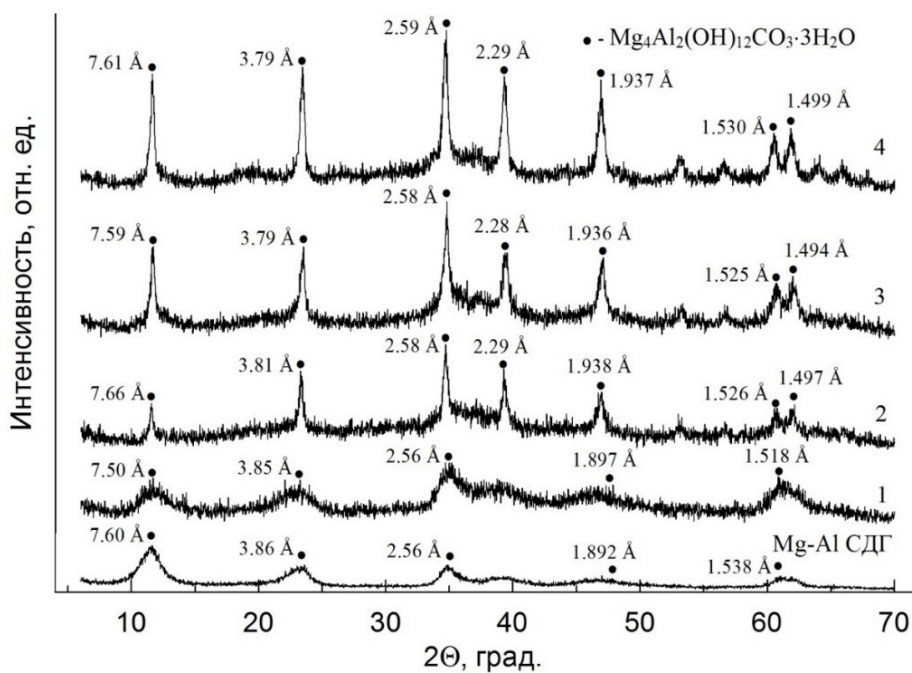


Рис. 15. Дифрактограммы синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ (номер дифрактограммы соответствует номеру образца (см. табл. 7))



Дифрактограммы всех синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ имеют вид, типичный для слоистых структур, о чём свидетельствует необходимый набор кратных рефлексов (см. рис. 15). Так, для образца 1 (степень замещения Mg на Zn — 12,8 мол. %) межплоскостные расстояния составляют 7,50, 3,85, 2,56, 1,897 и 1,518 Å, что соответствует их кратности 1:1,95:2,93:3,95:4,94 и хорошо согласовывается с идеальным соотношением 1:2:3:4:5. Идентификация фаз показала, что структура всех синтезированных образцов соответствует структуре слоистого гидроксида состава  $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$ . Следует отметить, что введение Zn в количестве 12,8 мол. % (образец 1) приводит к незначительному разрушению кристаллической структуры СДГ, о чём свидетельствует снижение интенсивности и уширение рефлексов получаемого Mg(Zn)-Al СДГ, а также появление более выраженной аморфности на рентгенограмме, по сравнению с исходным Mg-Al СДГ. Повышение степени замещения Mg на Zn (образцы 2–4) приводит к восстановлению кристалличности продуктов, которая повышается пропорционально степени замещения Mg на Zn, что подтверждает увеличение интенсивности рефлексов на рентгенограммах образцов.

Дифракционные данные полученных исходного Mg-Al СДГ и образцов Mg(Zn)-Al СДГ — характеристические пики и размеры областей когерентного рассеивания  $d$ , характеризующие размер первичных кристаллитов, представлены в табл. 10.

Таблица 10

Дифракционные данные образцов Mg(Zn)-Al СДГ

Номер образца	$2\Theta$ , град.	$d$ , Å	$b$ , град.	$d$ , нм
Mg-Al СДГ	35,0370	2,56098	1,41200	5,90
1	35,0300	2,55951	1,90000	4,39
2	34,6760	2,58483	0,48800	17,07
3	34,7283	2,58106	0,45000	18,51
4	34,6467	2,58695	0,46000	18,10

Как видно из представленных данных, при степени замещения Mg на Zn 12,8 мол. % размер области когерентного рассеяния несколько снижается. Это может быть объяснено разрушением кристаллической структуры СДГ, что отмечено на дифрактограмме (см. рис. 11). При увеличении степени замещения Mg на Zn с 12,8 до 25,1–49,8 мол. % наблюдается рост размеров первичных кристаллитов приблизительно с 5 до 18 нм, что свидетельствует о восстановлении кристалличности образцов.

В табл. 11 представлены структурно-поверхностные характеристики синтезированных образцов Mg-Al СДГ и Mg(Zn)-Al СДГ (образцы 1–4). Анализ этих данных показывает, что все образцы Mg(Zn)-Al СДГ имеют большие значения как их удельной поверхности (43,82 для Mg-Al СДГ и 58,17–143,84 м<sup>2</sup>/г для Mg(Zn)-Al СДГ), так и их удельного объёма (0,12 и 0,14–0,39 см<sup>3</sup>/г соответственно). Кроме того, увеличение степени замещения Mg на Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ (снижение мольного соотношения Mg:Zn) приводит к росту их удельного объёма пор. Так, увеличение степени замещения Mg на Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ с 12,5 до 50 мол. % (снижение мольного соотношения Mg:Zn

с 7 до 1) приводит к увеличению удельного объема пор с 0,14 до 0,39 см<sup>3</sup>/г. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что они достаточно точно описываются линейными уравнениями (рис. 16), о чём свидетельствуют их значения коэффициентов детерминации  $R^2$  [157].

Таблица 11

Некоторые структурно-поверхностные характеристики образцов СДГ

№ п/п	Показатель	Номер образца				
		Mg-Al СДГ	1	2	3	4
1.	Удельная поверхность по методу БЭГ, м <sup>2</sup> /г	43,82	58,17	98,65	136,54	143,84
2.	Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм), см <sup>3</sup> /г	0,12	0,14	0,22	0,26	0,39
3.	Средний диаметр пор, нм	8,01	7,87	6,72	6,41	9,74

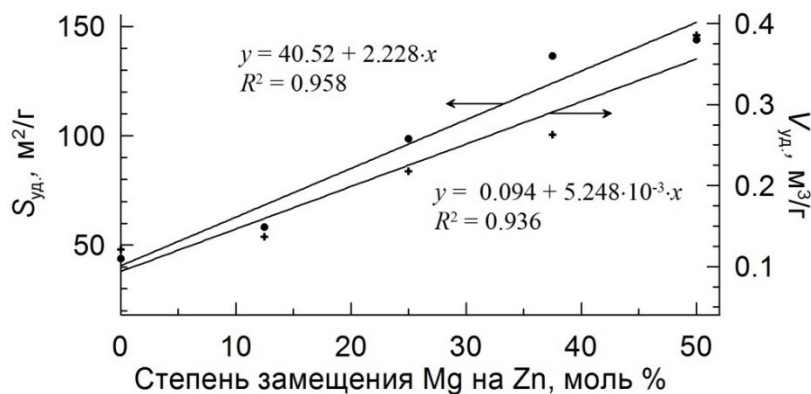


Рис. 16. Зависимости удельных поверхности ( $S_{уд}$ , •) и объема пор ( $V_{уд}$ , +) от степени замещения Mg на Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ

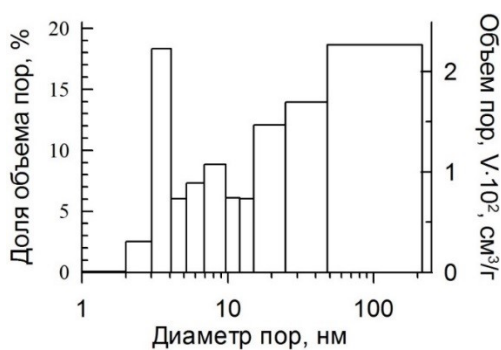


Рис. 17. Распределение объема пор по их диаметру образцов Mg-Al СДГ

Представленные на рис. 17 и 18 данные по распределению объема пор Mg-Al СДГ и Mg(Zn)-Al СДГ по их диаметру показывают, что все полученные образцы СДГ являются мезопористыми ( $2 < d_{пор} < 50$  нм): объем микропор ( $d_{пор} < 2$  нм) составляет 1–2 %, макропор ( $d_{пор} > 50$  нм) — менее 20 % от общего объема пор. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих  $d_{пор} = 3–4$  и  $25–50$  нм.

Выводы, сделанные на основе гистограмм (см. рис. 17 и 18), полностью подтверждают изотермы сорбции-десорбции синтезированных образцов СДГ (рис. 19 и 20), вид которых для всех

образцов идентичен и соответствует II типу по классификации Брунауэра, Эммета, Теллера [158, 159]. Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и, как правило, характерна для дисперсных макро- и непористых материалов, однако наличие на изотермах петель гистерезиса, обусловленных капиллярной конденсацией азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует об их наличии в образцах.

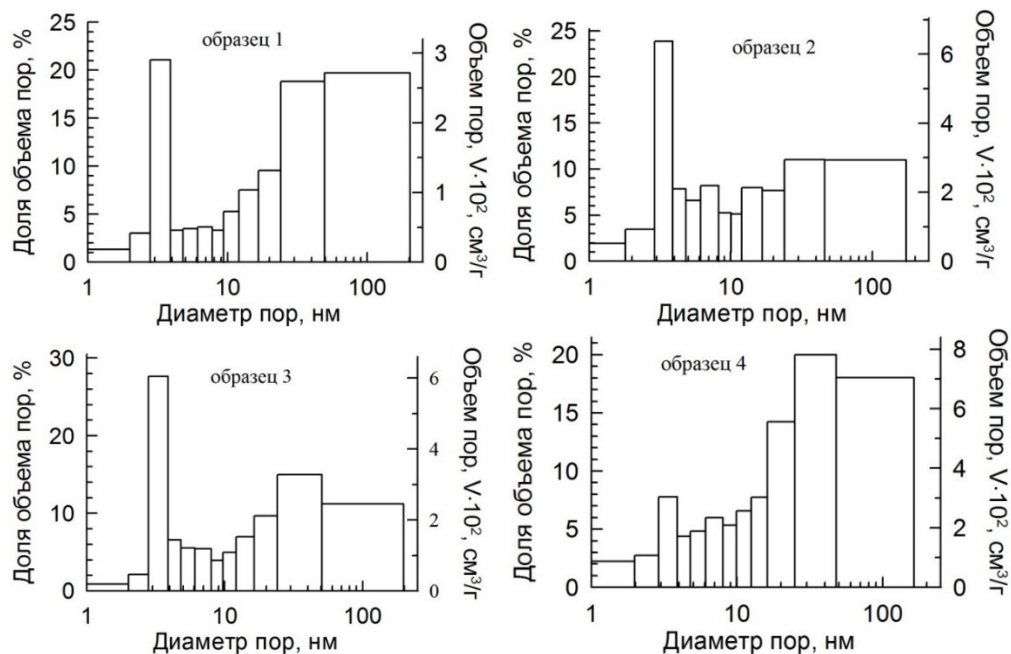


Рис. 18. Распределение объёма пор по их диаметру образцов Mg(Zn)-Al СДГ

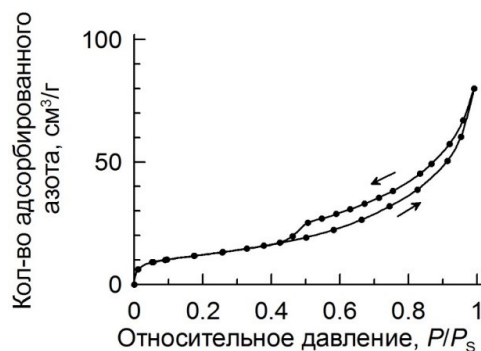


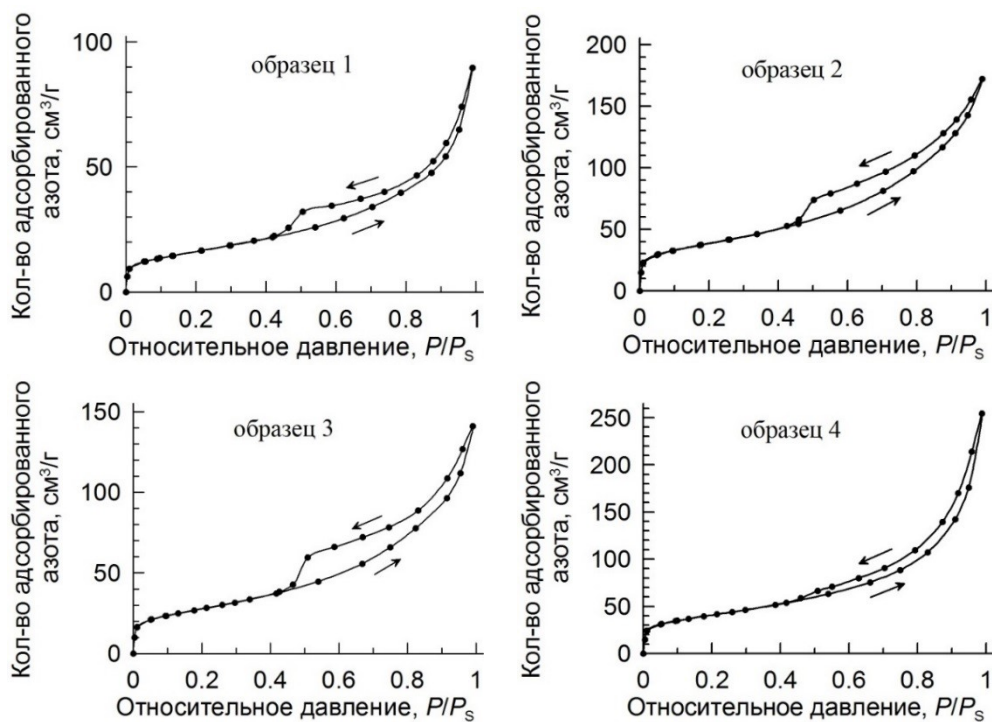
Рис. 19. Изотермы сорбции-десорбции образцов Mg-Al СДГ

(или незначительном количестве) в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объёма пор по их диаметру.

Незначительная величина сорбции в области малых значений относительного давления ( $P/P_S < 0,1$ ), относительно крутой подъём кривой изотерм в области значений  $P/P_S > 0,9$  свидетельствуют соответственно о малом объёме микропор, а также о протекании капиллярной конденсации в мезопорах.

Характерное смыкание петель гистерезиса на изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, также свидетельствует об отсутствии

Кроме того, относительно малая площадь петель гистерезиса для образца 4 Mg(Zn)-Al СДГ говорит о меньшем объёме мезопор (%), присутствующих в нём, по сравнению с остальными образцами, что подтверждается данными гистограмм. Так, для образцов 1 и 4 объём макропор составляет примерно 20 % от общего объёма пор, в то время как для образцов 2 и 3 — приблизительно 10 %.



**Рис. 20.** Изотермы сорбции-десорбции образцов Mg(Zn)-Al СДГ

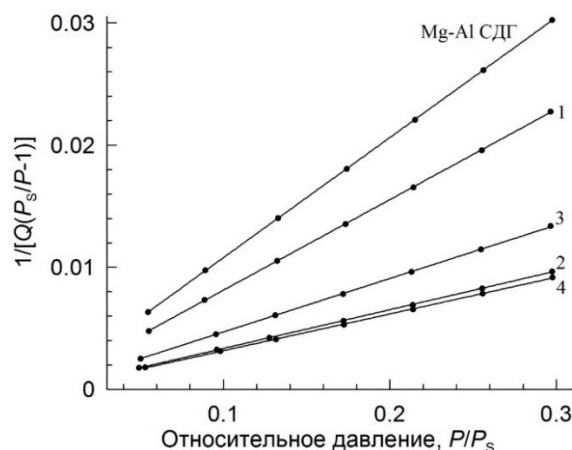
Для подтверждения мезопористого характера образцов и проверки применимости теории (уравнения) БЭТ, лежащей в основе алгоритма вычисления удельной поверхности, для исследованных образцов были построены зависимости (рис. 21)  $(1/[Q \cdot (P_s/P - 1)]) - P/P_s$ .

Известно, что уравнение БЭТ может быть применено к расчёту поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость  $(1/[Q \cdot (P_s/P - 1)]) - P/P_s$ , где  $Q$  — количество (объём) адсорбированного вещества,  $\text{см}^3/\text{г}$ , будет линейной. Для большинства твёрдых веществ линейная зависимость на небольшом участке изотермы в пределах значений относительного давления от 0,05 до 0,35 [160].

Как видно из рис. 21, для всех образцов построенные графики являются линейными (коэффициент детерминации  $R^2 > 0,999$ ), что говорит о применимости метода БЭТ для расчёта удельной поверхности исследованных образцов.

Полученные экспериментальные данные по сорбции азота (см. рис. 21) в координатах  $[Q(P_s/P - 1)]^{-1}, \text{г}/\text{см}^3 - P/P_s$ , после преобразования их в координаты  $[Q(P_s/P - 1)]^{-1}, \text{г}/\text{моль} - P/P_s$ , были обработаны с помощью линейной формы уравнения БЭТ (5). Результаты были представлены ранее (см. табл. 10).

При сравнении уравнения БЭТ (5) с уравнениями прямых (табл. 12), видно, что  $\operatorname{tg} \alpha$  равен  $(C - 1)/(Q_m C)$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $Y$ , —  $1/(Q_m C)$ . При решении полученной системы уравнений были найдены значения  $Q_m$  и  $C$  для каждого конкретного случая. Результаты математической обработки также представлены в табл. 12, там же приведены значения изменения энергии Гиббса в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (6).



**Рис. 21.** Зависимость  $1/[Q(P_s/P - 1)]$  от относительного давления азота  $P/P_s$  для образцов СДГ (номер линии соответствует номеру образца (см. табл. 11))

Таблица 12

Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами Mg(Zn)-Al СДГ

Номер образца	Уравнение прямой	$\frac{1}{(Q_m C)}$	$\frac{(C-1)}{(Q_m C)}$	$C$	$Q_m$ , ммоль/г	$-\Delta G^\circ$ , Дж/моль
СДГ*	$y = 2204,16 \cdot x + 21,28$	21,28	2204,16	104,6	0,0201	10559,9
1	$y = 1660,29 \cdot x + 15,97$	15,97	1660,29	104,9	0,0266	10567,7
2	$y = 980,9 \cdot x + 7,28$	7,28	980,90	135,8	0,0452	11152,8
3	$y = 710,08 \cdot x + 4,20$	4,20	710,08	169,9	0,0625	11661,7
4	$y = 673,92 \cdot x + 3,62$	3,62	673,92	187,0	0,0659	11880,0

\* Образец Mg-Al СДГ.

Анализ данных табл. 11 показывает, что замещение Mg на Zn в составе СДГ приводит не только к увеличению удельной ёмкости мономолекулярного слоя СДГ, что вполне объяснимо увеличением удельной поверхности образцов, но и к более сильному взаимодействию адсорбата (в данном случае —  $N_2$ ) с поверхностью СДГ, о чём свидетельствует возрастание изменения энергии Гиббса при протекании процесса. Так, при замене 25 мол. % Mg на Zn в составе СДГ изменение энергии Гиббса в процессе сорбции возрастает с 10 560 до 11 150 Дж/моль. Дальнейшее увеличение степени замещения до 50 % приводит к увеличению изменения энергии Гиббса до 11 880 Дж/моль.

Таким образом, в ходе проведённых исследований установлено [161]:

1. Увеличение содержания Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ приводит к повышению и удельной поверхности, и удельного объёма пор образцов. Так, если исходный Mg(Zn)-Al СДГ обладает удельными поверхностью и объёмом пор 26,5 м<sup>2</sup>/г и 0,06 см<sup>3</sup>/г соответственно, то при замещении 50 мол. % Mg на Zn эти показатели возрастают приблизительно до 140 м<sup>2</sup>/г и 0,4 см<sup>3</sup>/г соответственно. Выведены уравнения, связывающие удельные поверхности и объём пор со степенью замещения Mg на Zn.

2. Все синтезированные образцы, как исходный Mg(Zn)-Al СДГ, так и Mg(Zn)-Al СДГ, являются мезопористыми: объём микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) составляет 1–2 %, макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) — менее 20 % от общего объёма пор, при этом для распределения мезопор характерна полимодальность с преобладанием пор, имеющих  $d_{\text{пор}} = 3–4$  и 25–50 нм.

3. Замещение Mg на Zn в составе СДГ приводит не только к увеличению удельной ёмкости мономолекулярного слоя СДГ, но и к более сильному взаимодействию адсорбата с поверхностью СДГ, о чем свидетельствует возрастание изменения энергии Гиббса при протекании процесса.

### 3. СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАЗЛИЧНЫМ КАТИОНАМ И АНИОНАМ

#### 3.1. Влияние поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на физико-химические свойства слоистых двойных гидроксидов Mg и Al

В каталитических и адсорбционных процессах большую роль играет пористая структура материалов [156], поэтому исследования, направленные на повышение их структурно-поверхностных характеристик, таких как удельные поверхность ( $S_{уд}$ ) и объём пор ( $V_{пор}$ ), являются актуальными. Одним из методов получения веществ, в том числе гидроксидов, с развитой поверхностью мезо- и макропор является их автоклавный синтез в присутствии различных добавок (полигликолей, лимонной кислоты и др.) [162–164], другим — использование на стадии сушки синтезированных традиционным методом низкотемпературной золь-гель химии метода сверхкритической сушки, при которой поверхностное натяжение внутрипоровой жидкости равно нулю [165, 166], что позволяет исключить деформацию образующейся первоначальной структуры каркаса геля из-за его деформации и коллапса при сушке [167]. Однако этот метод требует повышенных энергетических и материальных затрат, связанных с применением высоких температур и специального оборудования при его реализации. Альтернативным способом может являться замещение перед сушкой водной внутрипоровой среды геля на органическую (к примеру, использовать ацетон, который обладает меньшим поверхностным натяжением), что позволит минимизировать её деструктивное влияние на структуру и свойства аэрогеля.

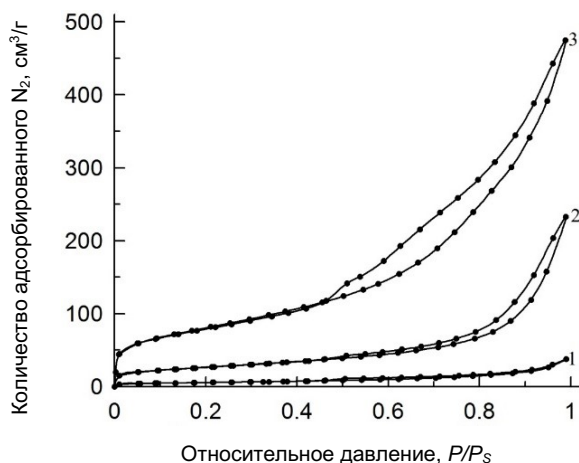
В связи с этим вызывает интерес изучение влияния поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на структурно-поверхностные ( $S_{уд}$  и  $V_{пор}$ ) и сорбционные свойства Mg-Al СДГ, полученных взаимодействием разработанным способом.

С этой целью по завершении процесса синтеза полученный Mg-Al СДГ промывался водой, после чего делился на две части. Одна часть в неизменном виде сушилась при температуре 105 °С до постоянной массы (образец 1), другая часть подвергалась трёхкратной репульсации в ацетоне (ГОСТ 2768-84, ТУ 2319-008-71371272-2006, ООО «Вершина», Всеволожск) с промежуточной фильтрацией на лабораторном нутч-филт্রে для замещения воды, находящейся в порах Mg-Al СДГ, на ацетон, после чего одна его часть сушилась при комнатной температуре (~20 °С) (образец 2), другая — при 105 °С (образец 3). На рис. 22 представлены изотермы сорбции-десорбции азота образцов Mg-Al СДГ.

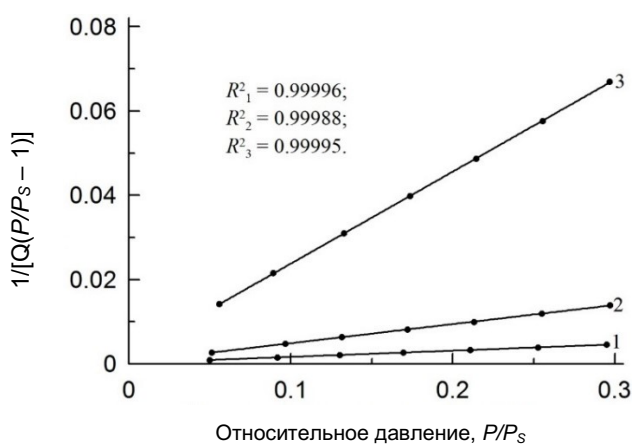
Вид изотермы образца 1 может быть отнесён, по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), к изотерме II типа [158, 159]. Такая изотерма присуща непористым или макропористым ( $d_{пор} > 50$  нм) адсорбентам по классификации IUPAC. Этот тип изотерм представляет свободную монополислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя. Однако наличие на ней, пусть и небольшого, гистерезиса, основной причиной которого является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует о присутствии в образце мезопор ( $2 < d_{пор} < 50$  нм).

В отличие от образца 1, вид изотерм образцов 2 и 3 может быть отнесён к изотерме IV типа, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чём свидетельствует ярко выраженная петля гистерезиса. Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II.

Чтобы подтвердить мезопористый характер образцов и проверить применимость теории (уравнения) БЭТ, построены зависимости  $(1/[Q(P_s/P - 1)])$  от относительного давления азота  $P/P_s$  для исследованных образцов Mg-Al СДГ (рис. 23).



**Рис. 22.** Изотермы сорбции-десорбции образцов Mg-Al СДГ: 1–3 — номера образцов



**Рис. 23.** Зависимость  $(1/[Q(P_s/P - 1)]) - P/P_s$  для образцов Mg-Al СДГ: 1–3 — номера образцов

Как видно из рис. 23, для всех образцов Mg-Al СДГ построенные графики являются линейными (коэффициент корреляции составил более 0,999), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчёта удельной поверхности исследованных образцов.

В табл. 13 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства синтезированных образцов Mg-Al СДГ, там же даны значения величин поверхностного натяжения среды при температурах сушки [168, 169].



Как видно из данных табл. 13, поверхностное натяжение внутрипоровой среды ( $\text{ПН}_{\text{вс}}$ ) при сушке оказывает значительное влияние как на  $S_{\text{уд}}$ , так и на  $V_{\text{пор}}$  образцов Mg-Al СДГ.

Таблица 13

Структурно-поверхностные свойства образцов Mg-Al СДГ

Показатель	Номер образца		
	1	2	3
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	19,77	95,21	291,63
2. Удельный объём пор ( $1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определённый по методу ВЈН (десорбция), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0577	0,3554	0,7306
3. Средний диаметр пор по методу ВЈН (десорбция), нм	9,18	12,91	7,72
4. Поверхностное натяжение внутрипоровой среды, мН/м	57,87	23,69	13,19

Математическая обработка полученных результатов показала, что эти показатели находятся в прямой зависимости от величины  $\text{ПН}_{\text{вс}}$  и с достаточной степенью точности описываются уравнениями, представленными на рис. 24 (коэффициент детерминации  $R^2 > 0,8$ ) [157]. Анализ этих уравнений позволяет предположить, что в условиях сверхкритической сушки ( $\text{ПН}_{\text{вс}} = 0$ )  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\text{пор}}$  образцов Mg-Al СДГ составят не менее  $310\text{--}350 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,9\text{--}1,0 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

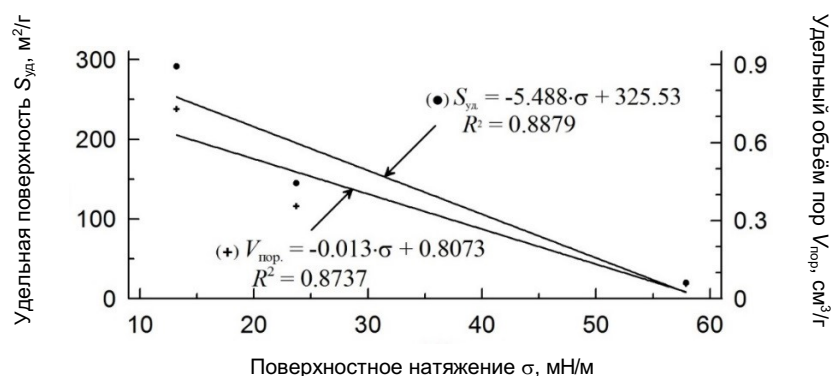
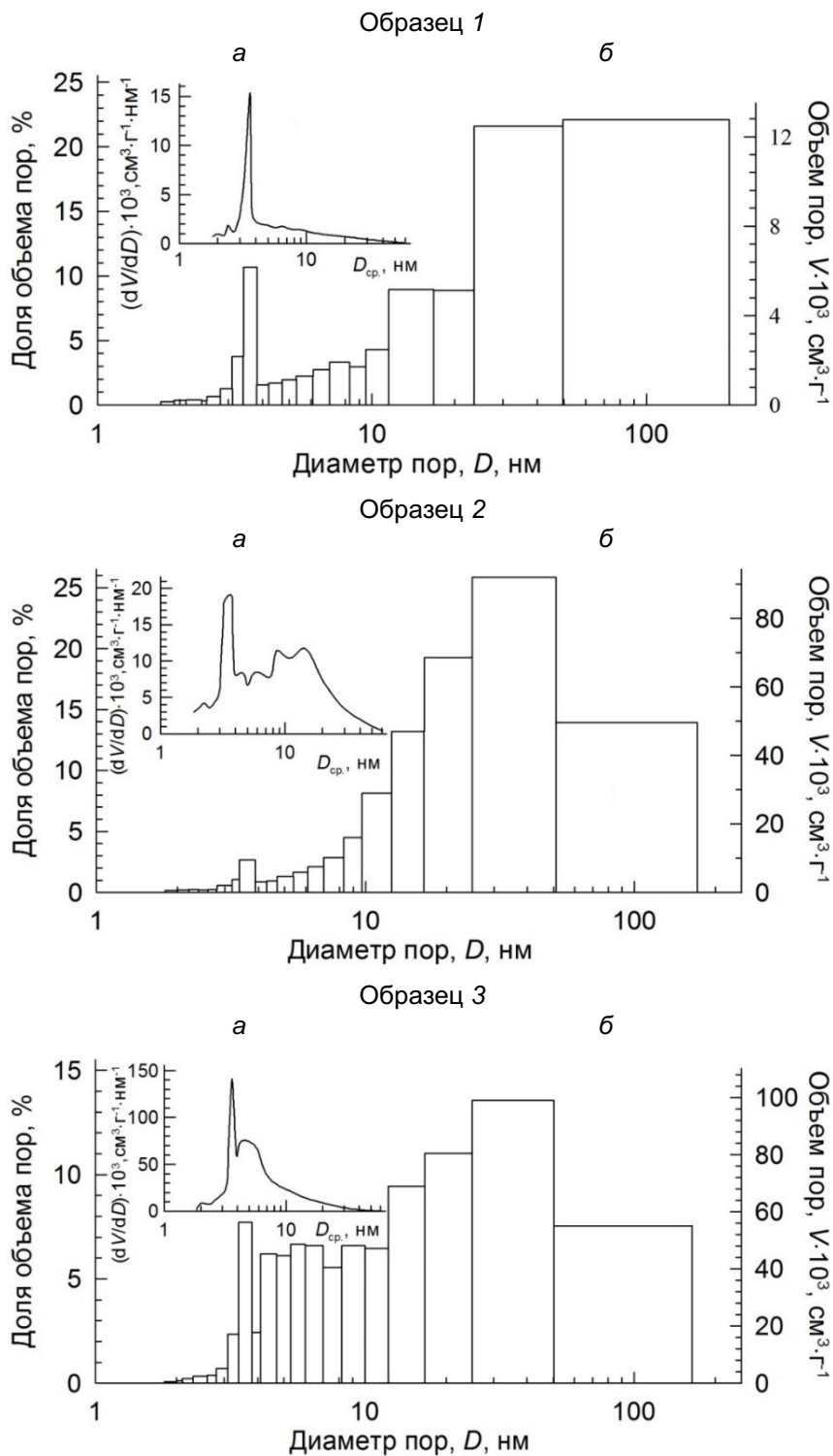


Рис. 24. Зависимости  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\text{пор}}$  образцов Mg-Al СДГ от  $\text{ПН}_{\text{вс}}$  ( $\sigma$ )

Данные по распределению объёма пор образцов Mg-Al СДГ приведены на рис. 25. Они подтверждают сделанные на основе изотерм сорбции-десорбции (см. рис. 22) выводы о мезопористом характере образцов. Из гистограмм видно, что объём микропор ( $d_{\text{пор}} < 2 \text{ нм}$ ) всех образцов практически равен нулю, а доля объёма макропор ( $d_{\text{пор}} > 50 \text{ нм}$ ) снижается с 22–23 % (образец 1,  $\sigma = 57,87 \text{ мН/м}$ ) до 6–7 % (образец 3,  $\sigma = 13,19 \text{ мН/м}$ ). При этом одновременно происходит перераспределение мезопор ( $2 < d_{\text{пор}} < 50 \text{ нм}$ ) в сторону увеличения в образцах доли мезопор относительно меньшего диаметра ( $2 < d_{\text{пор}} < 10 \text{ нм}$ ).

Это свидетельствует о существенном влиянии  $\text{ПН}_{\text{вс}}$  не только на интегральную величину удельной поверхности и объёма пор образцов, но и на их распределение.



**Рис. 25.** Распределение объёма пор по их диаметру образцов Mg-Al СДГ (десорбционная ветвь): а —  $dV/dD - D_{cp}$ ; б — гистограмма

Внешний вид и морфология полученных образцов Mg-Al СДГ представлены на рис. 26, из которого видно, что наиболее однородной является поверхность образца 3. На поверхности образца 1 наблюдается множество пор более крупного диаметра и трещины, вызванные, вероятно, неравномерной усадкой в процессе сушки, в результате чего происходит разрыв и деформация пористой структуры, что подтверждает полученные ранее данные (см. рис. 25) по распределению пор.

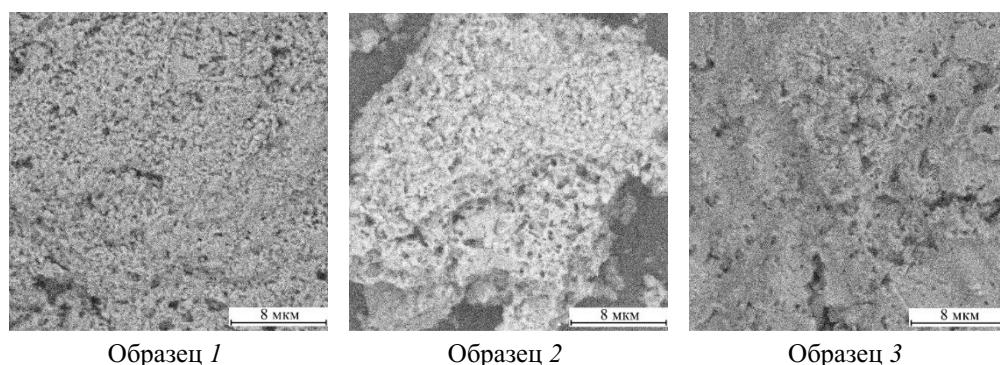


Рис. 26. Морфология образцов Mg-Al СДГ

Полученные экспериментальные данные по сорбции азота (см. рис. 18) в координатах  $Q$ , моль/г –  $P/P_s$  были обработаны с помощью линейной формы уравнения БЭТ (5). Итог их анализа приведён в табл. 14, здесь также представлены результаты математической обработки и значения изменения энергии Гиббса в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (6). Анализ данных табл. 14 показывает, что использование замещения водной среды в поровом пространстве на ацетон перед сушкой синтезированного Mg-Al СДГ позволяет существенно увеличить ёмкость адсорбционного монослоя продуктов  $Q_m$ , что согласуется с полученными данными по их удельной поверхности и объёмам пор (см. табл. 13). В то же время замещение воды на ацетон не оказывает существенного влияния на механизм процесса, что подтверждает постоянство значений  $\Delta G^\circ$  (отклонение от среднего значения составляет менее 3 %) (табл. 14).

Таблица 14

Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами Mg-Al СДГ

Уравнение прямой	$R^2$	$\frac{1}{(Q_m C)}$	$\frac{(C-1)}{(Q_m C)}$	$Q_m$ , моль/г	$C$	$\Delta G^\circ$ , Дж/моль
Образец 1						
$Y = 4886,49X + 44,82$	0,99996	44,82	4886,49	0,00020	109,855	-11643
Образец 2						
$Y = 1015,99X + 8,18$	0,99988	8,18	1015,99	0,00098	125,855	-11967
Образец 2						
$Y = 330,90X + 3,47$	0,99995	3,47	330,90	0,00299	96,360	-11318

В результате проведенных исследований [170] установлено, что замена водной среды на органическую (ацетон), обладающую более низким значением поверхностного натяжения, при сушке синтезированного слоистого двойного гидроксида магния и алюминия позволяет получить продукт со значительно более развитыми удельной поверхностью и удельным объемом пор. Так, замена воды, поверхностное натяжение которой при температуре сушки составляет 57,87 мН/м, на ацетон (13,19 мН/м) позволяет приблизительно в 15 раз повысить как удельную поверхность, так и удельный объем пор.

Получены уравнения, связывающие удельную поверхность и удельный объем пор синтезированных образцов Mg-Al СДГ с поверхностным натяжением внутрипоровой среды, аппроксимацией которых получены предельные их значения при осуществлении процесса сушки в сверхкритических условиях: 310–350 м<sup>2</sup>/г и 0,9–1,0 см<sup>3</sup>/г соответственно.

Установлено существенное влияние поверхностного натяжения внутрипоровой среды в процессе сушки образцов не только на их интегральную величину удельной поверхности и объема пор образцов, но и на распределение. С уменьшением поверхностного натяжения происходит увеличение доли мезопор относительно меньшего диаметра ( $2 < d_{\text{пор}} < 10$  нм) с одновременным снижением доли объема макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм).

Показано, что замещение водной среды в поровом пространстве на ацетон перед сушкой синтезированного Mg-Al СДГ позволяет существенно увеличить ёмкость адсорбционного монослоя продуктов и не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чём свидетельствует минимальное изменение значений  $\Delta G^\circ$  (см. табл. 14).

### **3.2. Структурно-поверхностные и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg и Al, модифицированных полиэтиленгликолем**

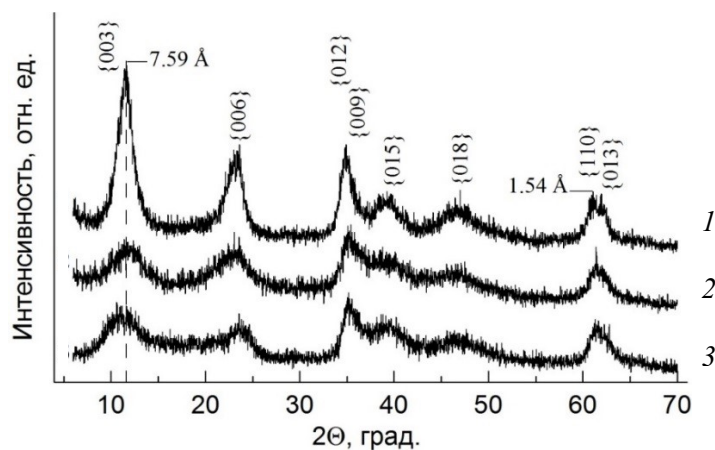
Как было сказано ранее, в каталитических и адсорбционных процессах большую роль играет пористая структура материалов. Одним из методов получения веществ с развитой удельной поверхностью мезо- и макропор, в том числе гидроксидов, является их синтез в присутствии добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) — темплатный синтез [171–174]. Мицеллы ПАВ (или темплат), заполняя свободное пространство образующегося каркаса вещества, способствуют формированию его более упорядоченной структуры. Последующее удаление темплата растворителем (вода, органический растворитель — спирт, ацетон) не сопровождается разрушением первоначальной структуры, что позволяет получать высокопористые наноразмерные материалы. Таким образом, слоистые двойные гидроксиды как соединения с организованной слоистой структурой представляют несомненный интерес.

Цель настоящих исследований — изучение влияния модифицирования Mg-Al СДГ полиэтиленгликолем ПЭГ-400 (НО-(СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-О)<sub>n</sub>-Н) в процессе синтеза, а также промывки синтезированных образцов этанолом и ацетоном, на его структурно-поверхностные свойства ( $S_{\text{уд}}$ ,  $V_{\text{пор}}$  и др.). Выбор ПЭГ-400 в качестве ПАВ был основан на литературных данных, свидетельствующих о его способности влиять на структурно-поверхностные характеристики различных

веществ [171–174], а выбор этанола и ацетона был определён тем, что они как жидкости обладают существенно более низкими значениями поверхностного натяжения по сравнению с водой [168, 169].

С целью модификации Mg-Al СДГ перед его синтезом в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  предварительно вводили ПЭГ-400  $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ; ТУ-2226-061-05766801-2006, изм. 1) в количестве 1, 2 и 3 % от массы синтезируемого Mg-Al-СДГ. Синтез и промывку осадка проводили аналогично описанному выше порядку. Полученный промытый осадок делили на две части: первая сушилась при температуре 105 °С до постоянной массы (образцы 2–4, расход ПЭГ-400 при синтезе 1, 2 и 3 % соответственно), вторую дополнительно промывали этиловым спиртом ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ГОСТ 5962-2013) для замещения воды в порах образца (образцы 5–7) и сушили аналогичным образом.

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 27), что предварительное введение ПЭГ-400 в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с целью модификации получаемого СДГ приводит к снижению степени откristаллизованности получаемых образцов СДГ, о чём свидетельствует меньшая интенсивность рефлексов и их размытость (кривая 2).



**Рис. 27.** Дифрактограммы синтезированных образцов Mg-Al СДГ: 1 — исходный Mg-Al СДГ; 2 — Mg-Al СДГ, модифицированный ПЭГ-400 (образец 2, дифрактограммы образцов 3 и 4 идентичны); 3 — Mg-Al СДГ, модифицированный ПЭГ-400 и промытый этанолом (образец 5, дифрактограммы образцов 6 и 7 идентичны)

Промывка модифицированных образцов Mg-Al-СДГ этанолом не вызывает структурных изменений, о чём свидетельствует как общий вид их дифрактограмм, так и интенсивность рефлексов на них (кривая 3).

Сведения о некоторых структурно-поверхностных свойствах (СПС) и среднем размере кристаллитов синтезированных образцов Mg-Al СДГ, рассчитанном по уравнению (4), представлены в табл. 15. Полученные данные показывают, что использование ПЭГ-400 на стадии синтеза Mg-Al СДГ существенно влияет на все их СПС и приводит к увеличению  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\text{пор}}$  приблизительно в 3,5 и 2 раза соответственно и к уменьшению  $d_{\text{пор}}$  и  $d_{\text{кр}}$  приблизительно в 1,7 и 2 раза. При этом следует отметить, что расход ПЭГ-400 не оказывает существенного влияния на свойства СДГ: отклонение от средних значений не превышает 6 % для  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\text{пор}}$  и 1 % для  $d_{\text{пор}}$  и  $d_{\text{кр}}$ .

Таблица 15

## Структурно-поверхностные свойства и средний размер кристаллитов образцов Mg-Al СДГ

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}^*$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}^*$ , нм	$d_{кр}$ , нм
1. (СДГ-исходный)	28,78	0,1077	12,60	8,11
2. (обр.1+1%ПЭГ+вода)	108,66	0,2460	7,39	4,05
3. (обр.1+2%ПЭГ+вода)	104,60	0,2367	7,33	4,12
4. (обр.1+3%ПЭГ+вода)	103,19	0,2215	7,26	4,08
5. (обр.1+1%ПЭГ+спирт)	362,14	0,7988	7,05	6,73
6. (обр.1+2%ПЭГ+спирт)	376,68	0,8396	7,10	6,74
7. (обр.1+3%ПЭГ+спирт)	372,24	0,8514	6,75	6,79
8. (обр.1+2%ПЭГ+ацетон)	417,20	0,9328	6,35	6,12

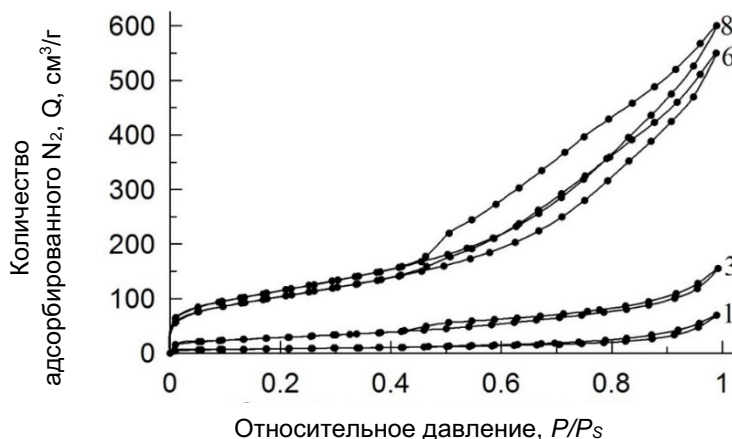
\* Метод ВЖН, по десорбции.

Промывка синтезированных образцов этанолом привела к существенному увеличению — приблизительно в 3,5 раза как  $S_{уд}$ , так и  $V_{пор}$  (с 105 до 370 м<sup>2</sup>/г и с 0,23 до 0,83 см<sup>3</sup>/г соответственно). Такое резкое увеличение можно объяснить тем, что этанол обладает значительно меньшим, чем вода, поверхностным натяжением (14,98 и 57,87 мН/м (105 °С) соответственно [30, 31]), и это предотвращает деформацию первоначальной структуры. Следует отметить: введение ПЭГ-400 привело к уменьшению в 2 раза размеров  $d_{кр}$  образцов, что можно объяснить экранизацией ПЭГ-400 поверхности кристаллов и вследствие этого меньшей перекристаллизацией в процессе их промывки. Применение этанола при промывке СДГ привело к увеличению (в ~1,5 раза) среднего размера кристаллитов (с 4,1 до 6,8 нм), что можно объяснить вымыванием ПЭГ-400 с поверхности кристаллов. Обнажающаяся поверхность при этом обладает высокой свободной поверхностной энергией, что приводит к укрупнению мелких частиц СДГ для её снижения.

С учётом обнаруженного сильного влияния замещения водной внутрипоровой среды в процессе промывки Mg-Al СДГ на их СПС были проведены дополнительные исследования, в которых этанол был заменён на ацетон, обладающий меньшим поверхностным натяжением (13,19 мН/м (105 °С) [31]) (образец 8). Дифрактограмма образца 8 идентична образцам 5–7 (см. рис. 23, кривая 3) (не приводится), что указывает на сохранение структуры СДГ. Информация о структурно-поверхностных свойствах и среднем размере кристаллитов образца Mg-Al СДГ была представлена ранее (см. табл. 13). Обращает внимание, что замена этанола на ацетон привела к дальнейшему, пусть и не столь значительному, увеличению  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  на 10–15 %, что хорошо согласуется с уменьшением поверхностного натяжения (12 %) и подтверждает высказанное ранее предположение о существенной роли ПН в формировании пористой структуры.

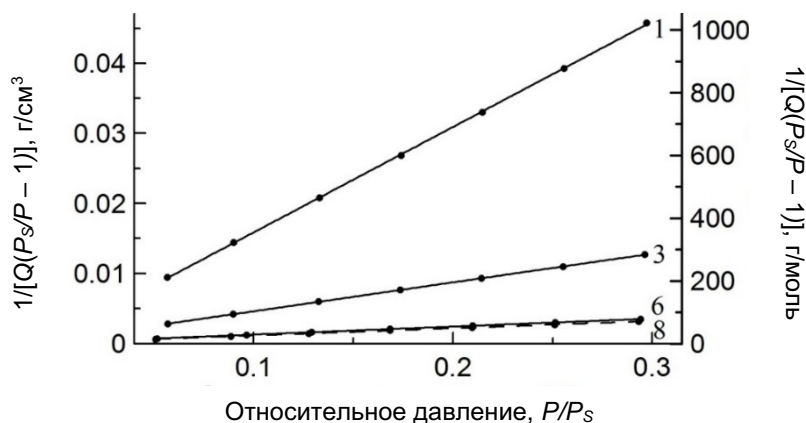
Основываясь на данных рис. 27 и табл. 13, указывающих о несущественном влиянии расхода ПЭГ-400 на СПС синтезированных образцов Mg-Al СДГ, дальнейшее изучение их структурно-поверхностных и сорбционных свойств проводили на образцах 1, 3, 6 и 8. На рис. 28 представлены их изотермы сорбции-десорбции N<sub>2</sub>.

Вид изотермы образца *1*, по классификации БДТ, может быть отнесён к изотерме II типа [158, 159], который присущ непористым или макропористым ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) адсорбентам по классификации IUPAC. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя. Однако наличие на ней, пусть и небольшого, гистерезиса, основная причина которого — капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует о присутствии в образце мезопор ( $2 < d_{\text{пор}} < 50$  нм).



**Рис. 28.** Изотермы сорбции-десорбции  $N_2$  образцов Mg-Al СДГ (здесь и далее номер кривой соответствует номеру образца)

В отличие от образца *1*, вид изотерм образцов *3*, *6* и *8* может быть отнесён к изотерме IV типа, ассоциируемого с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чём свидетельствует ярко выраженная петля гистерезиса. Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II.



**Рис. 29.** Зависимость  $(1/[Q(P_s/P - 1)]) - P/P_s$  для образцов Mg-Al СДГ

Для подтверждения мезопористого характера образцов и проверки применимости теории (уравнения) БЭТ построены зависимости ( $1/[Q(P_S/P - 1)]$ ) от относительного давления азота  $P/P_S$  (уравнение 5) для исследованных образцов Mg-Al СДГ (рис. 29). Как видно из рисунка, для всех образцов Mg-Al СДГ построенные графики являются линейными (коэффициент корреляции — более 0,999), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчёта удельной поверхности исследованных образцов.

На рис. 30 приведены данные по распределению объёма пор образцов Mg-Al СДГ, которые подтверждают сделанные на основе изотерм сорбции-десорбции (рис. 29) выводы о мезопористом характере образцов. Из гистограмм видно, что объём микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) всех образцов практически равен нулю (за исключением образца 1, объём микропор которого составляет 1–2 %), а доля объёма макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) снижается с 24–25 % (образец 1) до приблизительно 20 (образец 3) и 6–8 % (образцы 6 и 8). При этом одновременно происходит перераспределение мезопор ( $2 < d_{\text{пор}} < 50$  нм) в сторону увеличения в образцах доли мезопор относительно малого диаметра ( $d_{\text{пор}} < 10$  нм). Это свидетельствует о существенном влиянии ПН не только на интегральную величину удельной поверхности и объёма пор образцов, но и на их распределение.

Полученные экспериментальные данные по сорбции азота (см. рис. 24 и 25) в координатах  $Q$ , моль/г –  $P/P_S$  были обработаны с помощью линейной формы уравнения БЭТ (5). Результаты представлены в табл. 16, там же приведены итоги математической обработки и значения изменения энергии Гиббса в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (6).

Анализ данных табл. 14 показывает, что использование ПЭГ-400 позволяет существенно ( $> 3,5$  раза) увеличить ёмкость адсорбционного монослоя продукта  $Q_m$ , а использование этанола или ацетона в процессе промывки модифицированного Mg-Al СДГ дополнительно повышает (в 3–4 раза) этот показатель. Полученные результаты хорошо согласуются с представленными ранее данными по их удельной поверхности и объёмам пор (см. табл. 15).

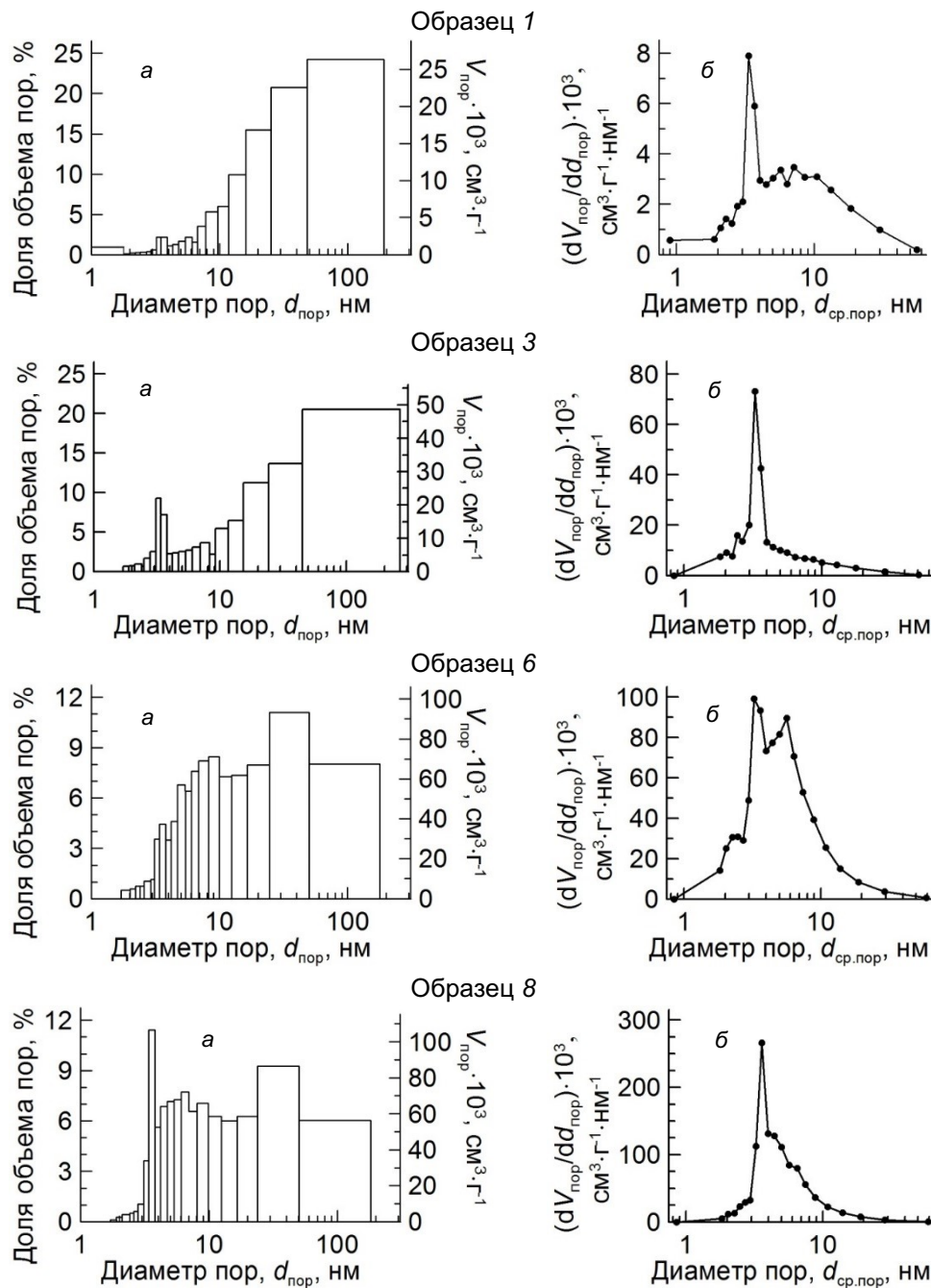
Таблица 16

Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами Mg-Al СДГ

Номер образца	Уравнение прямой	$\frac{1}{(Q_m C)}$	$\frac{(C-1)}{(Q_m C)}$	$Q_m$ , моль/г	$C$	$-\Delta G^\circ$ , Дж/моль
1	$Y = 3369,36X + 18,88$	18,88	3369,36	0,000295	179,462	12643
3	$Y = 920,63X + 11,60$	11,60	920,63	0,001073	80,365	10686
6	$Y = 255,76X + 3,11$	3,11	255,76	0,003863	83,238	10771
8	$Y = 231,05X + 2,68$	2,68	231,05	0,004278	87,213	10885

В то же время применение ПЭГ-400 и промывка синтезированных Mg-Al СДГ не оказывают существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чём свидетельствует постоянство значений  $\Delta G^\circ$  для образцов 3, 6 и 8 (отклонение от среднего значения менее 1 %) (табл. 16) и незначительное её уменьшение (менее 15 %) по сравнению с образцом 1.





**Рис. 30.** Распределение объёма пор образцов по их диаметру Mg-Al СДГ (десорбционная ветвь): *a* —  $V_{\text{пор}} - d_{\text{пор}}$ ; *б* —  $dV_{\text{пор}}/dd_{\text{пор}} - d_{\text{ср. пор}}$

В результате проведённых исследований [175] установлено, что использование полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) в процессе твердофазного синтеза слоистых двойных гидроксидов Mg и Al позволяет существенно повысить как их удельную поверхность, так и удельный объём пор (в 3,5 и 2 раза соответственно).

Промывка синтезированных образцов Mg-Al СДГ этанолом или ацетоном, имеющих меньшее значение поверхностного натяжения, приводит к дополнительному увеличению этих показателей приблизительно в 3,5 раза:  $S_{уд}$  возрастает с 105 до 370–420 м<sup>2</sup>/г;  $V_{пор}$  — с 0,23 до 0,83–0,93 см<sup>3</sup>/г. При этом расход ПЭГ-400 в диапазоне значений от 1 до 3 % от массы получаемых СДГ не оказывает существенного влияния на их структурно-поверхностные свойства.

Установлено, что модифицирование Mg-Al СДГ и использование этанола или ацетона при их промывке оказывает существенное влияние не только на их интегральную величину  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  образцов, но и на их распределение, приводя к увеличению доли мезопор относительно меньшего диаметра ( $2 < d_{пор} < 10$  нм) с одновременным снижением доли объёма макропор ( $d_{пор} > 50$  нм).

Показано, что как индивидуальное использование ПЭГ-400 при синтезе СДГ, так и его совместное применение с этанолом или ацетоном при промывке позволяет существенно увеличить ёмкость адсорбционного монослоя продуктов и не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чём свидетельствует незначительное изменение показателя  $\Delta G^\circ$ .

### **3.3. Сорбция ионов Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) на слоистых двойных гидроксидах Mg-Al**

Всё возрастающее влияние человеческой деятельности на окружающую среду, наряду с большим количеством прочих отрицательных последствий, весьма обострило проблему очистки воды. Это в одинаковой мере относится как к обеспеченности населения чистой питьевой водой, так и к очистке различных видов бытовых и промышленных стоков, которые являются одной из основных причин загрязнения окружающей среды. В связи с этим разработка новых методов удаления загрязняющих веществ из сточных вод является актуальной и важной задачей. На сегодняшний день для этих целей существуют различные методы: фильтрация, химическая коагуляция, ионный обмен, адсорбция и др. [176–180] или их комбинация. Вместе с тем одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод от примесей является сорбционный [181, 182]. Метод отличается относительной простотой аппаратного оформления и эксплуатации, высокой технологичностью и возможностью автоматизации и позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы до концентраций, не превышающих предельно допустимые, при этом отсутствуют какие-либо вторичные загрязнения [181–183].

Для удаления загрязняющих веществ из сточных вод используются многие традиционные сорбенты: активированный уголь, цеолиты, глины, силикагель, оксид алюминия, синтетические неорганические и органические ионообменные смолы и др. [184–187].

Ранее установлено, что слоистые двойные гидроксиды — перспективные адсорбенты, обладающие высокой адсорбционной эффективностью [188–192]. Наличие в структуре СДГ положительно заряженных слоёв, а также возможность интеркалирования в межслоевое пространство анионов создают предпосылки получения на их основе эффективных сорбентов для очистки природных и сточных вод от нежелательных примесей [193–195].

Среди прочих примесей в сточных водах ионы цветных металлов относятся к наиболее опасным загрязняющим веществам, а очистка природных и сточных

вод от этих металлов является важной составляющей комплекса мероприятий по снижению отрицательного воздействия антропо- и техногенных факторов на водные объекты [196].

Целью нашего исследования являлось изучение сорбционных свойств этого образца Mg-Al СДГ по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I). Выбор ионов был обусловлен тем, что  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  являются типичными загрязнителями, присутствующими в водах Мурманской обл., вследствие наличия в регионе предприятий горно-металлургического комплекса (Кольская ГМК), а извлечение долгоживущих и высокотоксичных радионуклидов цезия и стронция является наиболее актуальной задачей при переработке жидких радиоактивных отходов.

Сорбционную ёмкость Mg-Al СДГ и константы адсорбционного равновесия относительно ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  определяли методом ограниченного объёма раствора. Для этого в 50 мл раствора соответствующей соли в виде хлорида квалификации х. ч. вводили 0,05 или 0,1 г образца Mg-Al СДГ и выдерживали при перемешивании 24 часа. По завершении процесса суспензию фильтровали, раствор анализировали на содержание ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  или  $Cs^+$ . Исходную концентрацию солей варьировали от 1 до 10 ммоль/л.

Расчёт сорбционной ёмкости  $a_p$  осуществляли по уравнению

$$a_p = \frac{C_n - C_p}{m} V, \text{ ммоль/г}, \quad (7)$$

где  $C_n$  и  $C_p$ , ммоль/л — начальная и равновесная концентрации ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  или  $Cs^+$ ;  $V$ , л — объём раствора;  $m$ , г — масса навески образца СДГ.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям сорбции Фрейндлиха (Freundlich) (8) и Ленгмюра (Langmuir) (9) в координатах их линейных уравнений (10 и 11 соответственно):

$$a_p = k_p \cdot C_p^{1/n}; \quad (8)$$

$$a_p = a_\infty \frac{k_p \cdot C_p}{1 + k_p \cdot C_p}, \quad (9)$$

где  $a_p$  — величина адсорбции в состоянии равновесия;  $a_\infty$  — ёмкость адсорбционного монослоя;  $k_p$  — константа адсорбционного равновесия;  $C_p$  — равновесная концентрация вещества;  $1/n$  — константа Фрейндлиха.

$$\ln a_p = \ln k_p + (1/n) \ln C_p, \quad (10)$$

$$\frac{C_p}{a_p} = \frac{1}{a_\infty \cdot k_p} + \frac{C_p}{a_\infty}. \quad (11)$$

Изучение кинетики сорбции ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  проводили на модельных растворах статическим методом. Для этого 50 мл раствора соответствующей соли с концентрацией 10 ммоль/л заливали в химические стаканы на 100 мл, после чего в раствор вводили 0,1 г образца Mg-Al СДГ и при перемешивании выдерживали определённые промежутки времени, после чего суспензии фильтровали, раствор анализировали на содержание соответствующих ионов.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям химической кинетики псевдо-первого (уравнение Лагергрена [197] — формула 12) и псевдо-второго (уравнение Хо и Маккея [198] — формула 13) порядка по уравнениям в координатах их линейных форм (уравнения 14 и 15 соответственно):

$$a_t = a_p (1 - e^{-kt}); \quad (12)$$

$$a_t = k \cdot a_p^2 \cdot t (1 + k \cdot a_p \cdot t)^{-1}; \quad (13)$$

$$-\ln (a_p - a_t) = -\ln a_p + kt; \quad (14)$$

$$\frac{t}{a_t} = (k \cdot a_p^2)^{-1} + a_p^{-1} \cdot t, \quad (15)$$

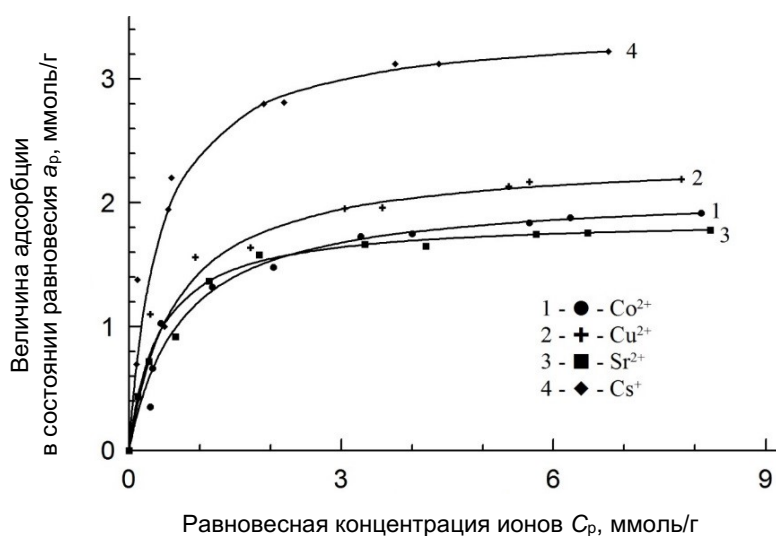
где  $k$  — константа скорости реакции;  $t$  — время от начала процесса сорбции.

Расчёт сорбционной ёмкости  $a_t$  в момент времени  $t$  от начала процесса сорбции ёмкости образца Mg-Al СДГ осуществляли по уравнению

$$a_t = (C_n - C_t) V_m^{-1}, \quad (16)$$

где  $C_n$  и  $C_t$  — начальная и в момент времени  $t$  концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  в растворе, ммоль/л, соответственно;  $V$  — объём раствора, л;  $m$  — масса навески образца, г.

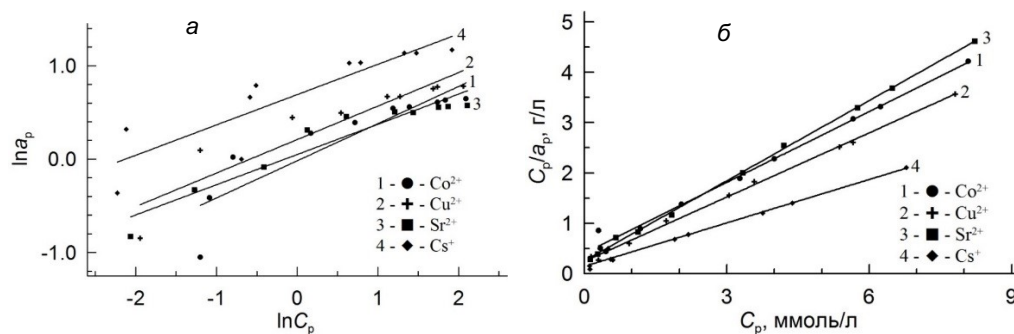
Полученные экспериментальные данные по изучению равновесных характеристик образца Mg-Al СДГ представлены на рис. 31.



**Рис. 31.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из водного раствора на синтезированном образце Mg-Al СДГ

Обработка результатов экспериментов по линейным формам уравнений Фрейндлиха (10) и Ленгмюра (11) (рис. 32) показала, что коэффициенты детерминации  $R^2$  для уравнений Ленгмюра, описывающих процесс сорбции, лежат в диапазоне от 0,985 до 0,999, в то время как для уравнений Фрейндлиха — 0,780–0,914. Таким образом, уравнение Ленгмюра более точно описывает процессы сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на синтезированном образце

Mg-Al СДГ. Детальное рассмотрение рис. 31 и 32 показывает, что в области относительно высоких концентраций ( $C_p$ ) значения сорбционной ёмкости образцов ( $a_p$ ), рассчитанные по экспериментальным данным, более точно ложатся на кривые, чем в области малых значений  $C_p$ . Это можно объяснить большей погрешностью аналитических определений концентраций, а следовательно, и большей ошибкой при вычислениях  $a_p$ .



**Рис. 32.** Изотермы сорбции  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  ионов на Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Исходя из того, что тангенс угла наклона прямых (рис. 32)  $\text{tg } \alpha = 1/a_\infty$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $y$ , пропорционален  $1/(a_\infty \cdot k_p)$ , были рассчитаны ёмкости адсорбционного монослоя Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  и константы адсорбционного равновесия уравнения Ленгмюра (табл. 17).

Таблица 17

Ёмкость адсорбционного монослоя ( $a_\infty$ )  
и константы адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) Mg-Al СДГ  
по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$

Ион	$a_\infty$ , ммоль/г (мг·экв/г)	$k_p$ , л/ммоль
$\text{Co}^{2+}$	2,133 (4,266)	1,149
$\text{Cu}^{2+}$	2,209 (4,418)	1,845
$\text{Sr}^{2+}$	1,883 (3,766)	2,094
$\text{Cs}^+$	3,477 (3,477)	1,965

Полученные результаты адсорбционной ёмкости синтезированного образца Mg-Al СДГ по ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  хорошо согласуются с литературными данными для аналогичных продуктов — 0,09–0,52 и 0,03–2,50 ммоль/г соответственно [199], что даёт основание предполагать о достоверности полученных результатов и в отношении ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ .

Анализ результатов (табл. 17) показывает, что сорбционная ёмкость монослоя (ммоль/г) однозарядного иона ( $\text{Cs}^+$ ) превышает аналогичный показатель для двухзарядных ионов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) в 1,5–1,8. Однако пересчёт этих значений в миллиграмм-эквиваленты на грамм, что, по мнению авторов, является более корректным для сравнения, показывает ошибочность этого вывода: средняя

сорбционная ёмкость исследованного образца Mg-Al СДГ относительно всех рассмотренных ионов равна  $3,98 \pm 12$  % мг-экв/г. Дальнейший более детальный анализ (табл. 17) позволил выявить вероятную зависимость сорбционной ёмкости образца от порядкового номера (радиуса иона (табл. 18)) сорбируемого иона, с увеличением которого в ряду  $N(\text{Co}^{2+}) < N(\text{Sr}^{2+}) < N(\text{Cs}^+)$  наблюдается снижение сорбционной ёмкости образца Mg-Al СДГ (рис. 33):  $a_\infty(\text{Co}^{2+}) > a_\infty(\text{Sr}^{2+}) > a_\infty(\text{Cs}^+)$ . Исключение из этого ряда иона  $\text{Cu}^{2+}$  можно объяснить неполнотой представленных в литературе данных, вследствие чего принятое среднее значение его радиуса (90,5 нм) отличается от истинного. Косвенно это подтверждают значения коэффициентов детерминации  $R_2$  прямых (см. рис. 29), построенных с учётом ( $R_2 = 0,872$ ) и без учёта ( $R_2 = 0,962$ ) данных по иону  $\text{Cu}^{2+}$ .

Таблица 18

Ионные радиусы ( $r$ )  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  [31]

Ион	Радиус иона, нм				$r_{\text{ср}}$
	по Голдшмидту	по Полингу	по Мелвину — Хьюзу	по Белову и Бокию	
$\text{Co}^{2+}$	82	72	78	78	77,5
$\text{Cu}^{2+}$	101	н. д.*	н. д.*	80	90,5
$\text{Sr}^{2+}$	127	113	117,5	120	119,4
$\text{Cs}^+$	165	169	167,8	165	166,7

\* Нет данных.

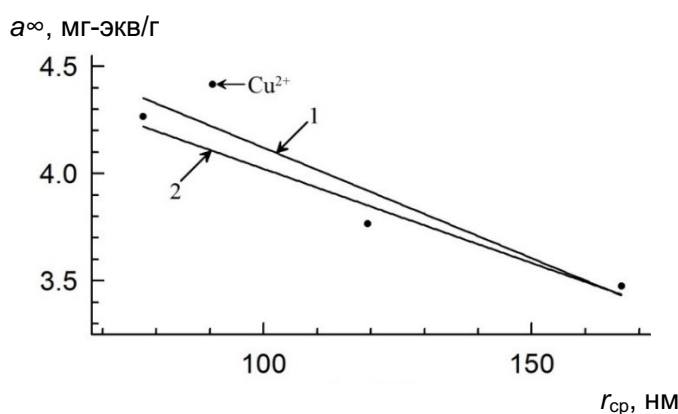


Рис. 33. Зависимость ёмкости адсорбционного монослоя ( $a_\infty$ ) от радиуса иона:

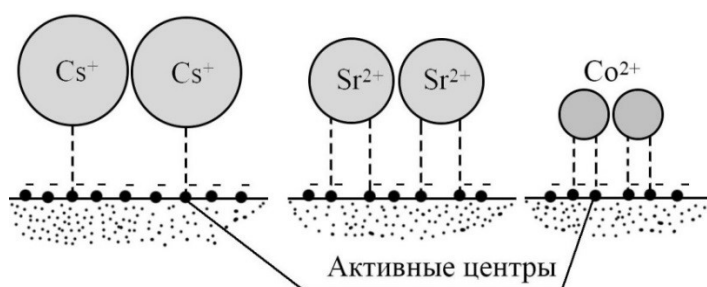
1 — аппроксимация по всем ионам ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ );  $R_2 = 0,872$ ;

2 — без учёта  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $R_2 = 0,962$

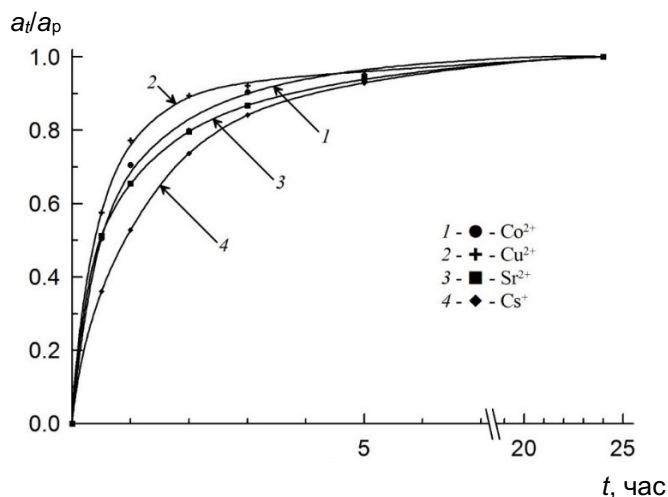
Одной из причин наблюдаемой зависимости в числе прочих может быть то, что ион  $\text{Cs}^+$ , обладающий большим радиусом, сорбируясь, закрывает соседние активные сорбционные центры, делая их недоступными для других ионов. А многовалентность (многозарядность) иона позволяет задействовать центры, недоступные вследствие их перекрытия другим ионам, для создания дополнительных связей с поверхностью сорбента перекрывающим поверхность

ионом. Графическое представление предполагаемого механизма (объяснения) представлено на рис. 34. Вместе с этим увеличение радиуса сорбированного иона приводит к тому, что не все активные центры поверхности, заряженные отрицательно, заняты положительно заряженными ионами сорбата. Это приводит к тому, что сорбционная поверхность обладает избыточным (остаточным) отрицательным зарядом, что усиливает связь сорбированного иона с поверхностью за счёт электростатического взаимодействия иона с поверхностью и препятствует десорбции иона в объём.

Выдвинутое предположение косвенно подтверждается тем, что с увеличением ионного радиуса происходит не только снижение сорбционной ёмкости сорбента, но и увеличение константы адсорбционного равновесия  $k_p$ , то есть сорбционное равновесие при взаимодействии  $Me^{n+} + S_{Ad}^- \leftrightarrow Me^{n+}-S_{Ad}^-$  ( $Me^{n+}$  — ион металла (адсорбтив);  $S_{Ad}^-$  — поверхность сорбента (сорбент)) сдвигается в сторону образования комплекса  $Me^{n+} - S_{Ad}^-$  (адсорбат-сорбент).



**Рис. 34.** Графическое представление механизма процесса сорбции ионов на поверхности сорбента с различным ионным радиусом



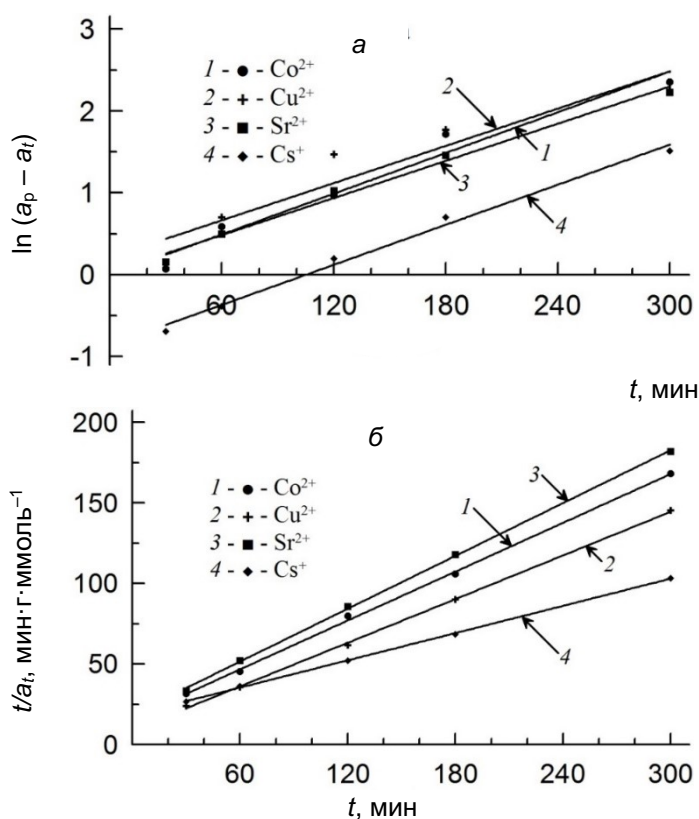
**Рис. 35.** Кинетические кривые процесса сорбции ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  из водного раствора образцами Mg-Al СДГ

Кинетические кривые процесса сорбции ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  на синтезированном образце Mg-Al СДГ в координатах  $a_t/a_p - t$  представлены на рис. 35.

Экспериментальные данные по кинетике сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ в координатах линейных уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка приведены на рис. 36.

Математической обработкой экспериментальных данных (рис. 36) были получены уравнения химической кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка (табл. 19) и рассчитаны значения кинетических параметров: равновесной сорбционной ёмкости образцов Mg-Al СДГ ( $a_p$ ) и констант скорости реакций ( $k$ ) (табл. 20). Из данных табл. 19 можно сделать вывод, что кинетическая модель псевдо-второго порядка более точно описывает экспериментальные данные по сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на Mg-Al СДГ (коэффициент детерминации  $R_1^2 < R_2^2$ ). В то же время процесс сорбции  $\text{Cs}^+$  адекватно описывается кинетической моделью и псевдо-первого, и псевдо-второго порядка ( $R_1^2 \approx R_2^2$ ).

Для выявления лимитирующей стадии кинетики сорбционного процесса были использованы модели диффузионной кинетики Бойда [200] и Морриса — Вебера [201], предполагающие анализ полученных кинетических данных (см. рис. 31) в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $F - t^{1/2}$  соответственно, где  $F = a_t/a_p$ . В случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса сорбции линейной является первая из приведённых зависимостей, если лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, то наблюдается линейная корреляция во втором случае.



**Рис. 36.** Кинетические кривые уравнений псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядка в линейной форме



Таблица 19

Уравнения химической кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка процесса сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ

Порядок реакции	Ион	Уравнение*	$R^2$
1	$\text{Co}^{2+}$	$-\ln(a_p - a_t) = -4,997 \cdot 10^{-3} + 8,294 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,967
	$\text{Cu}^{2+}$	$-\ln(a_p - a_t) = 2,105 \cdot 10^{-1} + 7,579 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,886
	$\text{Sr}^{2+}$	$-\ln(a_p - a_t) = 3,005 \cdot 10^{-1} + 7,565 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,989
	$\text{Cs}^+$	$-\ln(a_p - a_t) = -8,577 \cdot 10^{-1} + 8,157 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,991
2	$\text{Co}^{2+}$	$t/a_t = 1,641 \cdot 10^1 + 5,055 \cdot 10^{-1} \cdot t$	> 0,999
	$\text{Cu}^{2+}$	$t/a_t = 9,052 + 4,517 \cdot 10^{-1} \cdot t$	
	$\text{Sr}^{2+}$	$t/a_t = 1,875 \cdot 10^1 + 5,469 \cdot 10^{-1} \cdot t$	
	$\text{Cs}^+$	$t/a_t = 1,856 \cdot 10^1 + 2,818 \cdot 10^{-1} \cdot t$	

\* Здесь и в табл. 20  $t$  — продолжительность сорбции, мин.

Таблица 20

Параметры кинетических моделей сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ

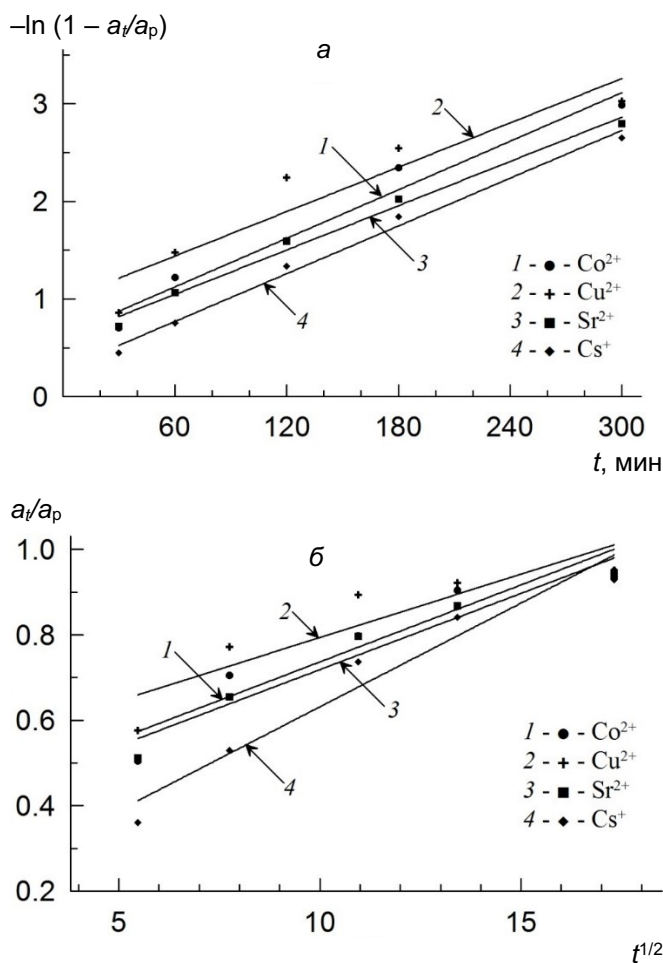
Ион	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок		
	$a_p$ , ммоль/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$a_p$ , ммоль/г	$k_2$	
				$\Gamma$ (ммоль·мин) <sup>-1</sup>	$\Gamma$ (мг·экв·мин) <sup>-1</sup>
$\text{Co}^{2+}$	0,9950	$8,294 \cdot 10^{-3}$	1,980	0,015572	0,031144
$\text{Cu}^{2+}$	1,2343	$7,579 \cdot 10^{-3}$	2,214	0,022539	0,045078
$\text{Sr}^{2+}$	1,0305	$7,565 \cdot 10^{-3}$	1,828	0,015954	0,031908
$\text{Cs}^+$	0,4241	$8,157 \cdot 10^{-3}$	3,549	0,004278	0,004278

Полученные результаты представлены на рис. 37 и в табл. 21.

Таблица 21

Результаты математической обработки внешне- и внутренидиффузионной кинетики процесса сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ (рис. 36)

Лимитирующая стадия	Ион	Уравнение*	$R^2$
Внешняя диффузия	$\text{Co}^{2+}$	$-\ln(1 - a_t/a_p) = 0,6263 + 8,294 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,967
	$\text{Cu}^{2+}$	$-\ln(1 - a_t/a_p) = 0,9853 + 7,5878 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,886
	$\text{Sr}^{2+}$	$-\ln(1 - a_t/a_p) = 0,5939 + 7,567 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,989
	$\text{Cs}^+$	$-\ln(1 - a_t/a_p) = 0,2801 + 8,157 \cdot 10^{-3} \cdot t$	0,991
Внутренняя диффузия	$\text{Co}^{2+}$	$a_t/a_p = 0,3764 + 3,605 \cdot 10^{-2} \cdot t^{1/2}$	0,901
	$\text{Cu}^{2+}$	$a_t/a_p = 0,4971 + 8,157 \cdot 10^{-2} \cdot t^{1/2}$	0,806
	$\text{Sr}^{2+}$	$a_t/a_p = 0,3618 + 3,570 \cdot 10^{-2} \cdot t^{1/2}$	0,943
	$\text{Cs}^+$	$a_t/a_p = 0,1460 + 4,857 \cdot 10^{-2} \cdot t^{1/2}$	0,947



**Рис. 37.** Интегральные кинетические кривые сорбции  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  в координатах  $-\ln(1 - F) - t$  (а) и  $F - t^{1/2}$  (б) на Mg-Al СДГ

Значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) для внутренне- и внешнедиффузионных моделей (0,806–0,947 и 0,886–0,991 соответственно) свидетельствуют, что обе модели адекватно описывают процесс ( $R^2_{\text{внутр}} \approx R^2_{\text{внеш}} > 0,8$ ), что говорит о протекании процесса в смешанно-диффузионном режиме.

Вид кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из водного раствора образцами Mg-Al СДГ (см. рис. 31) показывает, что в первые 0,5–1 часа сорбция протекает достаточно быстро ( $a_t$  составляет 75–85 % от  $a_p$ ). При этом, вероятно, происходит заполнение внешней поверхности и легкодоступного приповерхностного объёма (слоя) частиц, а для полного заполнения поверхности (объёма) и достижения сорбционного равновесия требуется значительное время (более 5–10 часов).

Таким образом, Mg-Al слоистые гидроксиды, полученные методом твердофазного синтеза, являются перспективными материалами для извлечения ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из сточных вод промышленных предприятий и очистки питьевой воды [202].

Процесс сорбции ионов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ ) протекает в смешанно-диффузионном режиме, в сам процесс вовлекается не только внешняя поверхность материала, но внутренняя поверхность зёрен, обусловленная их пористостью.

Равновесная ёмкость Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  составляет 2,13, 2,21, 1,88 и 3,48 ммоль/г соответственно, что хорошо согласуется с величинами, отмеченными в международной практике.

### **3.4. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к цианидным комплексным ионам Fe (II, III)**

Одним из важнейших свойств СДГ является относительно высокая анионообменная способность. Слоистые двойные гидроксиды, обладая положительным зарядом бруситоподобных слоёв, могут аккумулировать различные анионы в межслоевом пространстве. Изменяя состав и соотношение катионов в слое, можно менять его заряд, а соответственно, и расстояние между слоями и количество анионов в межслоевом пространстве [24, 27–32, 203–207].

Возможны два варианта введения анионов в межслоевое пространство СДГ. Первый заключается в проведении реакции прямого ионного обмена между вводимыми анионами и первоначально содержащимися в составе СДГ. Когда введение анионов методом анионного обмена не удаётся осуществить по причине либо большого радиуса встраиваемых анионов, либо малой доступности и небольшого размера межслоевого пространства, высокого сродства имеющихся анионов в составе носителя и т. п., применяют способ введения анионов при регидратации за счёт «эффекта памяти». Процесс регидратации включает в себя сорбцию и дальнейшее внедрение молекул воды и анионов в межслоевое пространство. При этом во вновь образующееся межслоевое пространство возможно введение анионов различного размера и природы, в том числе крупных органических молекул [203]. С термодинамической точки зрения ионный обмен в СДГ зависит от электростатического взаимодействия между положительно заряженными бруситоподобными слоями и обмениваемыми анионами.

Существует ряд факторов, определяющих эффективность ионного обмена. К ним относятся: сродство вводимого аниона к бруситоподобным слоям (анионообменная способность входящего аниона увеличивается с увеличением его заряда и уменьшением размера); среда, в которой протекает анионный обмен (водная среда предпочтительнее для обмена неорганических анионов, органическая — для обмена органических ионов); значение pH раствора; химический состав слоёв и температура проведения процесса [208].

Целью исследований являлось изучение сорбционных свойств Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  методами прямого анионного обмена и восстановлением после термообработки исходного образца Mg-Al СДГ в процессе регидратации.

Исследование интеркалирования ферроцианидных анионов в Mg-Al СДГ проводили путём перемешивания навески слоистого гидроксида с водными растворами солей  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  либо  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  при Т:Ж = 1:50 (2 г на 100 мл). Параметры процесса варьировали в диапазонах: температура — 20–80 °С; продолжительность контакта фаз — 15–180 мин; концентрация растворов

ферроцианидов — 0,08–0,30 моль/л. Для изучения процесса анионного обмена был использован исходный Mg-Al СДГ в карбонатной форме, для изучения интеркаляции при восстановлении — прокалённый при 600 °С образец СДГ. Чтобы исключить физическую адсорбцию  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , полученные в результате обменных процессов образцы промывали на фильтре дистиллированной водой. Эффективность процессов оценивали по содержанию железа в твёрдом осадке (мас. % либо ммоль/г Mg-Al СДГ).

Для характеристики структуры полученных образцов Mg-Al СДГ использовали параметры элементарной ячейки  $c$  и  $a$ . Для кристаллов с политипом 3R параметры  $c$  и  $a$  рассчитываются по следующим формулам:

$$c = 3d_{003}; \quad (17)$$

$$a = 2d_{110}, \quad (18)$$

где  $d_{003}$  и  $d_{110}$  — межплоскостные расстояния отражений  $\{003\}$  и  $\{110\}$  на рентгенограмме образца, Å.

Параметры  $d_{003}$  и  $d_{110}$  рассчитывали по уравнению Вульфа — Брега:

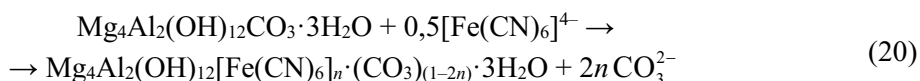
$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta, \quad (19)$$

где  $n$  — порядок отражения;  $\lambda$  — длина волны, Å;  $d$  — величина межплоскостного расстояния, Å;  $\Theta$  — угол отражения. Точность расчётов составляла приблизительно 2,5 и 2,0 % для величин  $c$  и  $a$  соответственно.

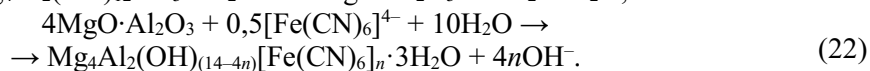
Величину межплоскостного расстояния ( $h$ ) СДГ вычисляли по разности между значением межплоскостного расстояния отражения  $\{003\}$  и толщиной слоя СДГ, которая равна 4,8 Å [2].

Рассчитанные по уравнениям 17–19 параметры элементарной ячейки  $c$  и  $a$  составили 22,77 и 3,08 Å соответственно, а величина межплоскостного расстояния  $h$  — 17,97 Å. Параметр  $c$  определяет размер межслоевого аниона, параметр  $a$  характеризует расстояние между двумя катионами в слое.

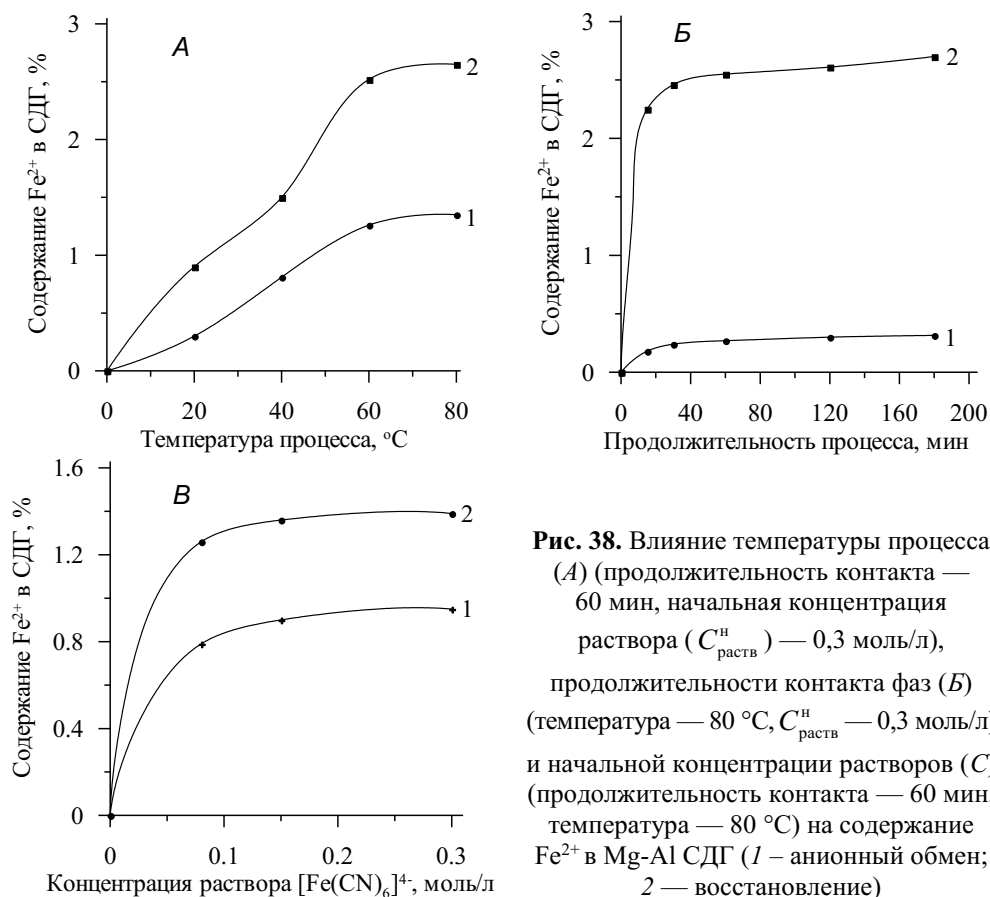
Процесс анионного обмена связан с вытеснением из межслоевого пространства Mg-Al СДГ карбонатных анионов и заменой их на ферроцианидные анионы, который протекает согласно уравнению (на примере  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ):



Процессы термической обработки и восстановления полученного продукта описываются:



Результаты исследований влияния параметров процесса (температуры, продолжительности контакта фаз, концентрации раствора ферроцианидов) на эффективность интеркалирования  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  методами анионного обмена и восстановления представлены на рис. 39 (на примере  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  вид зависимостей аналогичен) и в табл. 22 (здесь и далее метод анионного обмена относится к исходному Mg-Al СДГ, метод восстановления — к прокалённому Mg-Al СДГ).



**Рис. 38.** Влияние температуры процесса (А) (продолжительность контакта — 60 мин, начальная концентрация раствора ( $C_{\text{раств}}^{\text{H}}$ ) — 0,3 моль/л), продолжительности контакта фаз (Б) (температура — 80 °С,  $C_{\text{раств}}^{\text{H}}$  — 0,3 моль/л) и начальной концентрации растворов (С) (продолжительность контакта — 60 мин, температура — 80 °С) на содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в Mg-Al СДГ (1 – анионный обмен; 2 — восстановление)

Таблица 22

Интеркалирование анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в Mg-Al СДГ методами анионного обмена и восстановления ( $C_{\text{раств}}^{\text{H}}$  — 0,30 моль/л)

Анионный обмен				Восстановление			
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$C, \text{ммоль/г}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$C, \text{ммоль/г}$	
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$			$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
20	30	0,0106	0,0026	20	15	0,1123	0,0552
	60	0,0514	0,0032		30	0,1164	0,0693
	120	0,0523	0,0044		60	0,1622	0,0854
60	30	0,1231	0,0585	60	15	0,4033	0,3512
	60	0,1322	0,0611		30	0,4372	0,3853
	120	0,1371	0,0873		60	0,4614	0,4033
80	30	0,2182	0,1373	80	30	0,4573	0,3764
	60	0,2253	0,1412		60	0,4592	0,3853
	120	0,2503	0,1472		120	0,5234	0,4263

Как следует из полученных результатов, повышение температуры процесса и продолжительности контакта фаз приводило к росту содержания железа

в конечном образце Mg-Al СДГ и при анионном обмене, и при восстановлении. Стоит отметить, что интеркалирование  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  при восстановлении происходит значительно быстрее (в течение 15–30 мин), чем при анионном обмене, для которого требуется 60 мин и более.

Приведённые в табл. 22 данные позволяют сравнить эффективность интеркалирования в СДГ ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  методами анионного обмена и восстановления и подтверждают, что эффективность интеркалирования ферроцианидных анионов в структуру Mg-Al СДГ в процессе восстановления выше, чем при анионном обмене.

В первом случае содержание железа в образце достигало 2,4–2,9 мас. %, во втором — не более 1,4 мас. %, что составляет 44–53 и 26 % соответственно от его максимального содержания в случае полного замещения  $\text{OH}^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов.

Этот факт, вероятно, можно объяснить тем, что карбонатные анионы характеризуются сильным сродством к межслоевым гидроксильным группам, вследствие чего отличаются экстремально малой подвижностью [208]. Поэтому ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  обладают способностью легко вытеснять из межслоевого пространства слоистых гидроксидов другие анионы, но сами мало склонны к анионному обмену.

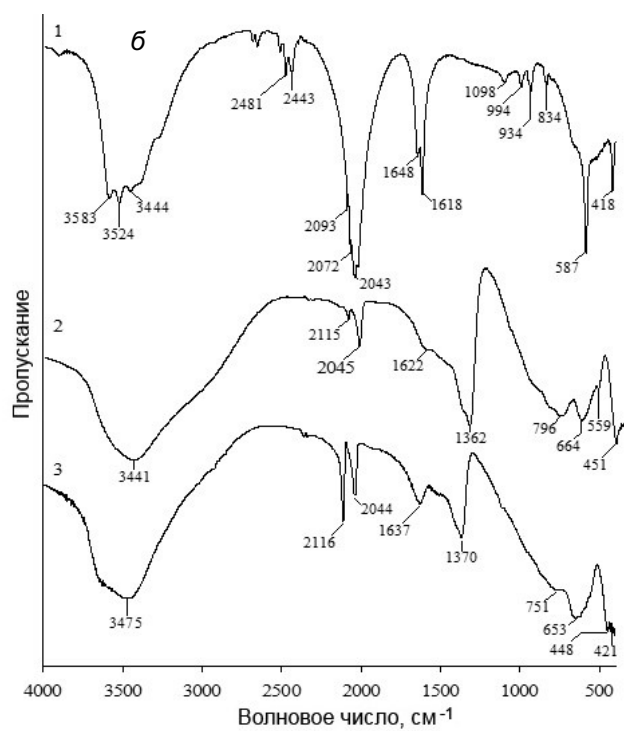
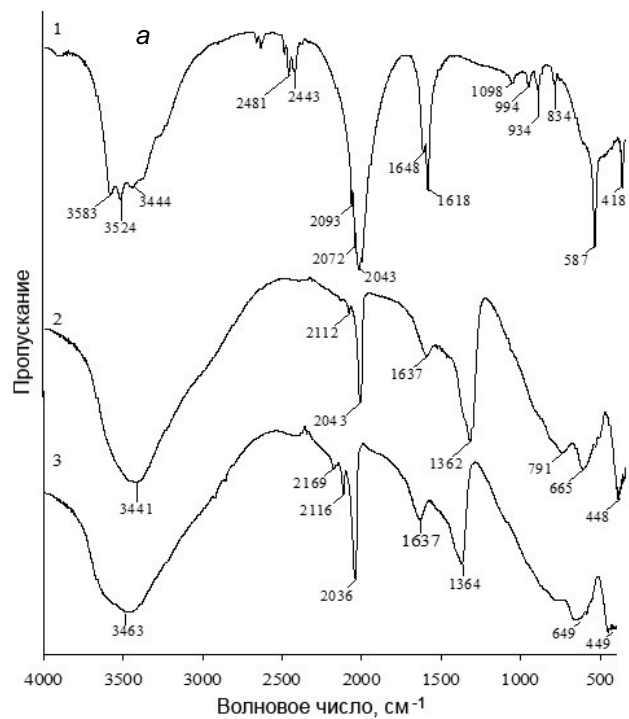
Однозначное объяснение данной особенности карбонатных анионов затруднительно, но чаще всего наблюдаемый эффект связывают с их взаимодействием с  $\text{OH}^-$ -группами гидроксидных слоёв с образованием связи М-ОСО-М [202]. Кроме того, очевидно влияние заряда комплексного ферроцианидного аниона на сорбционные свойства, так как для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  получено более высокое содержание железа в образцах Mg-Al СДГ по сравнению с  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Как известно [209], ионообменная способность аниона находится в прямой зависимости от его размера и заряда. Поэтому, несмотря на одинаковую плоско-квадратную октаэдрическую конфигурацию обоих ферроцианидных анионов и незначительную разницу в их размерах ( $R_{\text{Fe}^{2+}} = 0,08 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,067 \text{ \AA}$ ), различие в зарядах, вероятно, и объясняет большие активность и способность к обменным процессам иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  по сравнению с ионом  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

На основании проведённых исследований были определены оптимальные параметры процессов анионного обмена и восстановления, которые составили:  $C_{\text{раств}}^{\text{H}}$  — 0,3 моль/л  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $t$  — 80 °C;  $\tau$  — 60 мин.

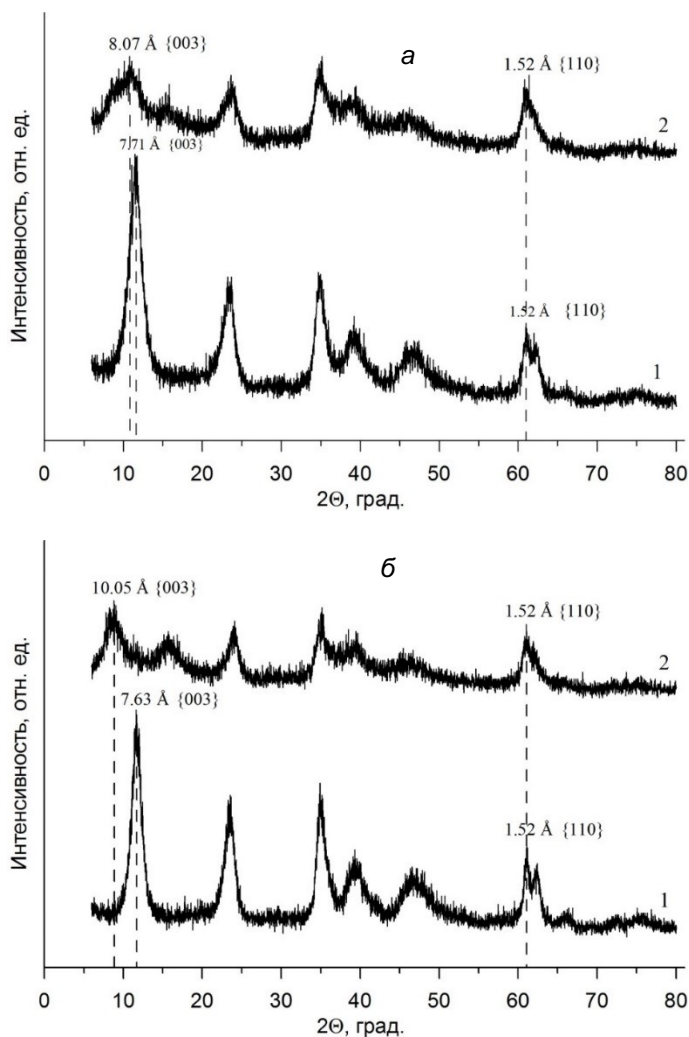
На рис. 39 представлены ИК-спектры исходных реактивных солей  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а также продуктов интеркаляции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  различными методами, полученных в оптимальных условиях.

По сравнению с ИК-спектром исходного синтезированного образца, ИК-спектры продуктов интеркаляции ферроцианидных анионов имеют слабую полосу поглощения  $\nu$  — 2115  $\text{cm}^{-1}$  и сильную — 2045  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии в продукте сорбции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Вторая полоса с большим значением частоты колебания  $\nu$ , равным 2040–2045  $\text{cm}^{-1}$ , также подтверждает наличие в образце продукта сорбции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [206].



**Рис. 39.** ИК-спектры: *a* —  $K_4[Fe(CN)_6]$  (1) и продуктов интеркаляции аниона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  в Mg-Al СДГ методами анионного обмена (2) и восстановления (3); *б* —  $K_3[Fe(CN)_6]$  (1) и продуктов интеркаляции в Mg-Al СДГ аниона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  методами анионного обмена (2) и восстановления (3)

Дифрактограммы продуктов интеркаляции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  анионным обменом и восстановлением представлены на рис. 40. Содержание железа в данных образцах Mg-Al СДГ составляло 1,41–1,45 % — в случае анионного обмена и 2,58–2,91 % — при восстановлении. Сопоставление их с дифрактограммой исходного синтезированного Mg-Al СДГ показывает, что дифрактограммы обоих продуктов интеркаляции ферроцианидных анионов методом анионного обмена (1) практически не отличаются друг от друга и от исходного образца Mg-Al СДГ. В то же время дифрактограммы продуктов интеркаляции методом восстановления (2) идентичны и существенно отличаются от исходного образца.



**Рис. 40.** Дифрактограммы продуктов интеркаляции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (а) и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (б) в Mg-Al СДГ анионным обменом (1) и восстановлением (2)

При восстановлении наблюдается искажение слоистой структуры слоистого двойного гидроксида и ухудшение его кристалличности, что может являться результатом встраивания крупных ферроцианидных анионов в межслоевое



пространство. Согласно литературным данным, толщина гидроксидного слоя Mg-Al СДГ составляет 0,48 нм, а размер ферроцианидных анионов вдоль оси симметрии третьего порядка — порядка 0,65 нм, вследствие чего ферроцианидные анионы могут располагаться в межслоевом пространстве Mg-Al СДГ перпендикулярно к гидроксильным слоям [28].

В табл. 23 представлены рассчитанные по уравнениям 17–19 структурные параметры продуктов интеркаляции анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в Mg-Al СДГ методами анионного обмена и восстановления.

Таблица 23

Структурные параметры полученных образцов

Анион	Метод интеркаляции	$c$ , Å	$a$ , Å	$h$ , Å
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Анионный обмен	23,13	3,04	18,33
	Восстановление	24,21	3,04	19,41
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Анионный обмен	22,89	3,04	18,09
	Восстановление	30,15	3,04	25,35
Исходный Mg-Al СДГ	–	22,77	3,08	17,97

Данные табл. 23 подтверждают ранее высказанное предположение об искажении слоистой структуры исходного Mg-Al СДГ при использовании метода восстановления и ухудшения его кристалличности. Так, если параметр  $c$  при анионном обмене претерпевает незначительные изменения (не более 1,5 %, что можно отнести к погрешностям измерений), то случае восстановления увеличение параметра  $c$  составляет приблизительно 6 и 30 % для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  соответственно. При этом величина межплоскостного расстояния  $h$  возрастает примерно на 8 и 40 % при использовании  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  соответственно.

Следующим этапом работы было определение основных характеристик процесса, таких как сорбционная ёмкость по отношению к исследуемым ионам и константы сорбционного равновесия.

Определение сорбционной ёмкости Mg-Al СДГ проводили методом ограниченного объёма раствора [210, 211]. Для этого в 50 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  либо  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  соответствующей концентрации вводили 0,1 г исследуемого образца и выдерживали при перемешивании 24 часа. По завершении процесса суспензию фильтровали, раствор анализировали на содержание  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов.

Расчёт сорбционной ёмкости  $a_p$  осуществляли по уравнению (7), обработку экспериментальных данных — по уравнениям сорбции Фрейндлиха (8) и Ленгмюра (9) в координатах их линейных уравнений (10 и 11 соответственно).

Изучение кинетики сорбции комплексных цианидных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  проводили на модельных растворах, содержащих 1,5 ммоль/л  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов, которые готовились растворением  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  либо  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  соответственно (квалификации ч. д. а.) в воде.

Для изучения кинетики сорбции образца Mg-Al СДГ 50 мл раствора соответствующей соли заливали в химические стаканы на 100 мл, после чего в раствор вводили 0,1 г исследуемого образца и при перемешивании выдерживали

определённые промежутки времени, после чего суспензии фильтровали и раствор анализировали на содержание  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов.

Расчёт сорбционной ёмкости ( $a_t$ ) в момент времени  $t$  от начала процесса сорбции и равновесной ( $a_p$ ) ёмкости образца осуществляли по уравнению (7).

Обработку экспериментальных данных выполняли по уравнениям химической кинетики псевдо-первого (уравнение Лагергрена [197] (12)) и псевдо-второго (уравнение Хо и Маккея [198] (13)) в координатах их линейных уравнений (14 и 15 соответственно).

Экспериментальные данные по определению сорбционной ёмкости синтезированного образца Mg-Al СДГ представлены в табл. 24. Полная сорбционная ёмкость  $a_p$  есть результат как физической (обратимой) сорбции ( $a_\phi$ ), так и поглощения ионов за счёт их интеркаляции в межслоевое пространство кристаллической решётки (хемосорбции) ( $a_x$ ):

$$a_p = a_\phi + a_x.$$

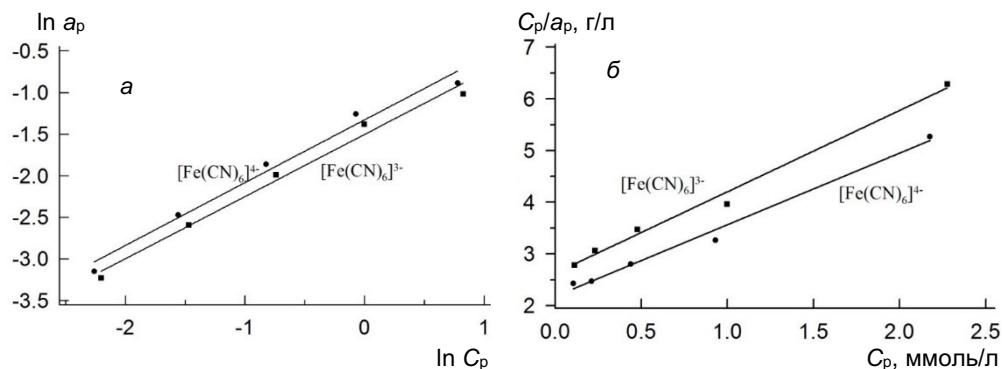
Таблица 24

Зависимость равновесной концентрации ( $C_p$ ) и величины адсорбции ( $a_p$ ) от начальной концентрации  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов

Ион	$C_n$ , ммоль/л	$C_p$ , ммоль/л	$a_p$ , ммоль/г
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,19	0,1042	0,0429
	0,38	0,2103	0,0849
	0,75	0,4380	0,1560
	1,50	0,9304	0,2848
	3,00	2,1752	0,4124
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,19	0,1106	0,0397
	0,38	0,2300	0,0750
	0,75	0,4762	0,1369
	1,50	0,9972	0,2514
	3,00	2,2758	0,3621

Представленные выше результаты показывают, что величина  $a_x \ll a_\phi$ , поэтому в дальнейших расчётах было принято, что  $a_p \approx a_\phi$ . Обработка результатов экспериментов (см. табл. 24) по линейным формам уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра (рис. 41) показала, что коэффициенты детерминации  $R^2$  для уравнений Ленгмюра равны 0,989 и 0,990 (для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов соответственно), в то время как для уравнений Фрейндлиха — 0,881 и 0,887 (для аналогичных ионов соответственно). Таким образом, уравнение Ленгмюра более точно описывает процессы сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ.

Исходя из того, что тангенс угла наклона прямых (см. рис. 39)  $\text{tg } \alpha = 1/a_\infty$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $y$ , пропорционален  $1/(a_\infty \cdot k_p)$ , нами были рассчитаны ёмкости сорбционного монослоя Mg-Al СДГ по отношению к  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов и константа сорбционного равновесия (табл. 25). На рис. 42 представлены экспериментальные данные по кинетике сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ.



**Рис. 41.** Изотермы сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Таблица 25

Ёмкость адсорбционного монослоя ( $a_\infty$ ) и константа адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Ион	$a_\infty$ , ммоль/г	$k_p$ , л/моль
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,7217	0,6349
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,6354	0,5986

Обработка экспериментальных данных по линейным формам уравнений химической кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка показала, что уравнения прямых (рис. 43) имеют вид:

- для псевдо-первого порядка:

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}: -\ln(a_p - a_t) = 1,002574 + 0,006693 \cdot t;$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}: -\ln(a_p - a_t) = 1,2550 + 0,005004 \cdot t;$$

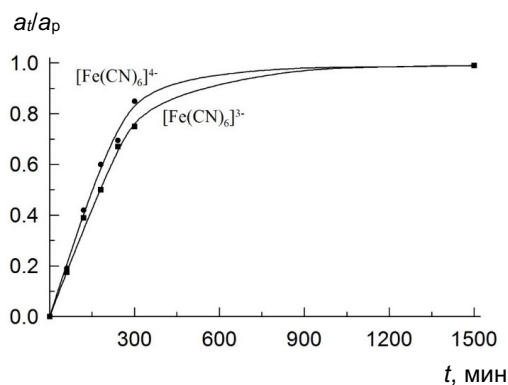
- для псевдо-второго порядка:

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}: t/a_t = 982,37 + 0,7837 \cdot t;$$

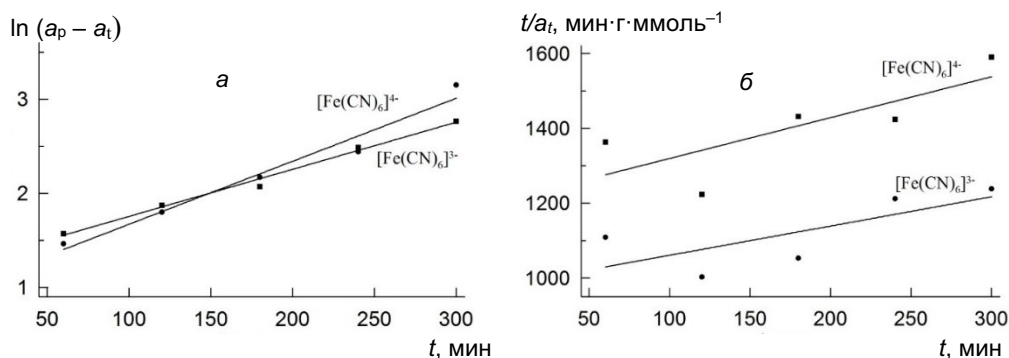
$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}: t/a_t = 1210,47 + 1,0926 \cdot t.$$

На основании полученных данных вычислены значения параметров кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка (табл. 26).

Из данных табл. 26 можно сделать вывод о том, что кинетическая модель псевдо-первого порядка более точно описывает экспериментальные данные по сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ (коэффициент детерминации  $R_1^2 > R_2^2$ ).



**Рис. 42.** Кинетика процесса сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ



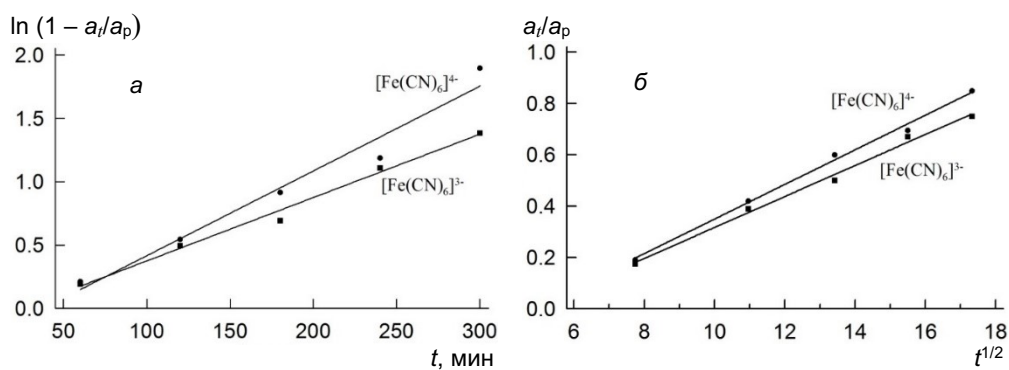
**Рис. 43.** Кинетические кривые уравнений псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядка в линейной форме

Таблица 26

Параметры кинетических моделей сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ

Ион	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
	$a_p$ , ммоль/г	$R_1^2$	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$a_p$ , ммоль/г	$R_2^2$	$k_2$ , г·(ммоль·мин) <sup>-1</sup>
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2,726	0,9682	0,006693	1,276	0,5402	$6,251 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	3,508	0,9905	0,005004	0,915	0,6120	$9,866 \cdot 10^{-4}$

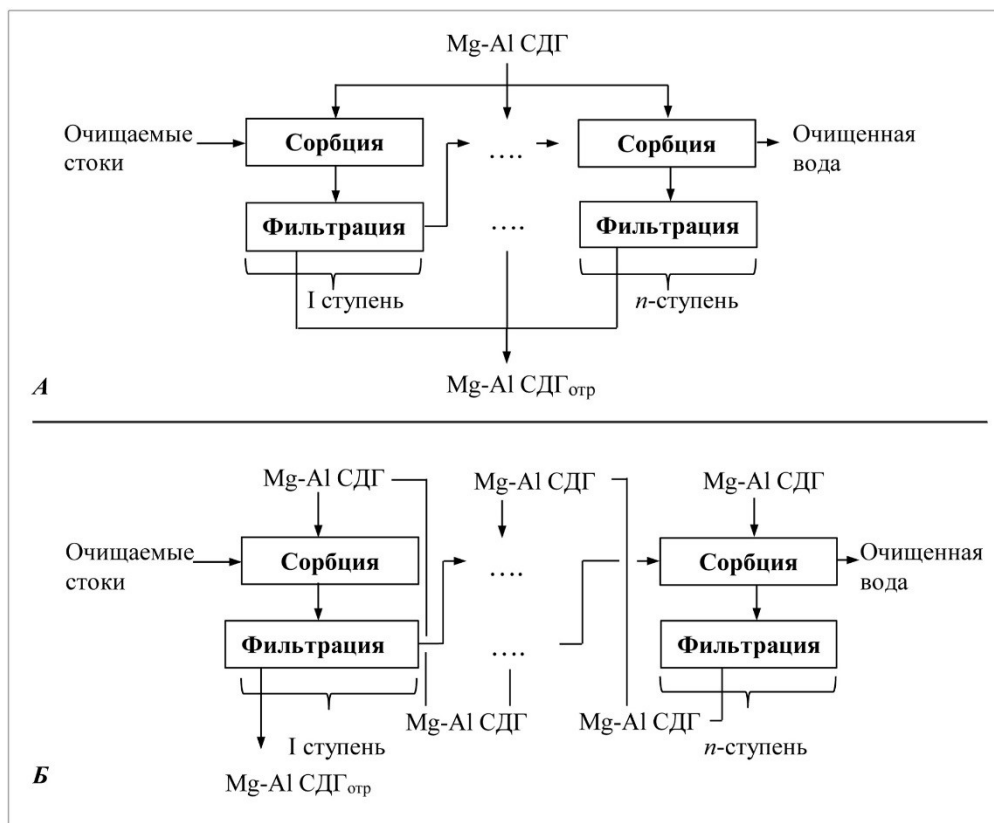
Полученные кинетические кривые (см. рис. 42) были проанализированы с помощью моделей диффузионной кинетики. В рамках известных моделей диффузионной кинетики построены зависимости  $-\ln(1 - a_t/a_p) = f(t)$  и  $a_t/a_p = f(t^{1/2})$  (рис. 44). Известно, что в случае преобладания внешнедиффузионного лимитирования процесса сорбции линейной является первая из приведённых зависимостей, если лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, то наблюдается линейная корреляция во втором случае [212].



**Рис. 44.** Диффузионная кинетика для внешне- (а) и внутридиффузионного (б) лимитирования процесса сорбции в линейной форме

Вычисленные значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) для внешне- (0,968 и 0,991 для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов соответственно)

и внутридиффузионных (0,996 и 0,994) моделей оказались близки по значениям. Это позволяет предположить, что процесс сорбции протекает в смешанно-диффузионном режиме: в процесс сорбции вовлекается не только внешняя, но также и внутренняя поверхность зёрен Mg-Al СДГ.



**Рис. 45.** Принципиальные схемы сорбционной очистки с перекрёстным (А) и противоточным (Б) движением потоков

С использованием уравнения Ленгмюра и данных табл. 23 сделаны расчёты для процесса сорбционной очистки загрязнённых  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами вод для схем с перекрёстным и противоточным движением потоков очищаемых растворов и сорбента (Mg-Al СДГ) (рис. 45). Начальная концентрация ферроцианидных ионов в пересчёте на  $\text{CN}^-$ -ион составляла 30 мг/л и была выбрана в соответствии с работой [213]. Учитывая то, что для достижения равновесной концентрации (ёмкости) требуется значительное время и это подтверждают данные (рис. 39б), в расчётах было принято значение рабочей сорбционной ёмкости Mg-Al СДГ 70 % от  $a_p$ . Полученные результаты ранее представлены в табл. 25. Для подтверждения расчётов было проведено экспериментальное моделирование процесса очистки от  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов с перекрёстным движением потоков, расхода Mg-Al СДГ 0,25 и 0,5 г/л и времени сорбции на каждой ступени 1 час (см. табл. 25).

Расчёты показали (табл. 27), что организация процесса очистки с перекрёстным движением потоков (рис. 45А) при начальной концентрации

CN<sup>-</sup>-ионов в сточных водах 30 мг/л и расходе сорбента 0,25 г/л потребует четырёх ступеней очистки для достижения содержания цианид-ионов в очищенной воде ниже ПДК (0,035 мг/л). Увеличение расхода Mg-Al СДГ до 0,5 г/л позволяет уменьшить количество ступеней очистки до 3.

Таблица 27

Показатели сорбционной очистки  
с перекрёстным и противоточным движениями потоков

Исходный ион	Номер ступени	Расчётные значения		Экспериментальные значения	
		$C_{н.р}$ , мг/л	$C_{к.р}$ , мг/л	$C_{н.э}$ , мг/л	$C_{к.э}$ , мг/л
Перекрёстное движение потоков, $m = 0,25$ г/л					
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1	30,0000	12,4965	30,00	12,89
	2	12,4965	1,8514	12,89	1,93
	3	1,8514	0,1490	1,93	0,16
	4	0,1490	0,0111	0,16	0,03
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1	30,0000	14,4843	–	–
	2	14,4843	3,1498	–	–
	3	3,1498	0,3250	–	–
	4	0,3250	0,0290	–	–
Перекрёстное движение потоков, $m = 0,5$ г/л					
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1	30,0000	3,3423	30,00	3,48
	2	3,3423	0,1474	3,48	0,18
	3	0,1474	0,0087	0,18	0,03
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1	30,0000	4,5994	–	–
	2	4,5994	0,2401	–	–
	3	0,2401	0,0111	–	–
Противоточное движение потоков, $m = 0,25$ г/л					
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1	30,0000	18,1054	–	–
	2	18,1054	17,6051	–	–
	3	17,6051	13,0744	–	–
	4	13,0744	3,0920	–	–
	5	3,0920	0,2908	–	–
	6	0,2908	0,0218	–	–
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1	30,0000	15,6437	–	–
	2	15,6437	15,0714	–	–
	3	15,0714	10,9115	–	–
	4	10,9115	2,8131	–	–
	5	2,8131	0,3195	–	–
	6	0,3195	0,0285	–	–

Исходный ион	Номер ступени	Расчётные значения		Экспериментальные значения	
		$C_{н.р}$ , мг/л	$C_{к.р}$ , мг/л	$C_{н.э}$ , мг/л	$C_{к.э}$ , мг/л
Противоточное движение потоков, $m = 0,5$ г/л					
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1	30,0000	5,0844	—	—
	2	5,0844	0,2329	—	—
	3	0,2329	0,0090	—	—
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1	30,0000	10,6067	—	—
	2	10,6067	0,7323	—	—
	3	0,7323	0,0343	—	—

*Примечания:*

$C_{н.р}$  и  $C_{к.р}$  — расчётные начальная и конечная концентрации ионов CN<sup>-</sup>;

$C_{н.э}$  и  $C_{к.э}$  — экспериментальные начальная и конечная концентрации ионов CN<sup>-</sup>;

$m$  — расход Mg-Al СДГ.

При организации процесса очистки с противоточным движением потоков (рис. 45Б) и расходе Mg-Al СДГ 0,25 г/л, чтобы достичь необходимую степень очистки потребуется шесть ступеней сорбции. Увеличение расхода Mg-Al СДГ до 0,5 г/л позволяет уменьшить количество ступеней очистки до трёх. Однако конечные концентрации растворов, по сравнению с аналогичным расходом при перекрёстной организации процесса, возрастают, хотя и удовлетворяют требованиям ПДК.

Результаты расчётов для 1–2 ступеней сорбции хорошо согласуются с данными, полученными экспериментальным путём (см. табл. 25). Расхождение значений не превышает погрешности определения ( $\pm 5$  %). Наблюдаемое увеличение расхождения на последующих ступенях сорбции может быть объяснено тем, что с уменьшением начальной концентрации CN<sup>-</sup>-ионов на каждой из последующих ступенях сорбции происходит снижение скорости сорбции, что, в свою очередь, требует снижения значения рабочей сорбционной ёмкости менее принятого при расчёте ( $0,7a_p$ ).

Таким образом, в результате проведённой работы изучено влияние параметров процессов интеркаляции (температуры, продолжительности контакта фаз и концентрации растворов ферроцианидов) и заряда анионов на эффективность процесса извлечения их из растворов. Установлено, что различие в зарядах ионов обуславливает бóльшую активность и способность к обменным процессам иона [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> по сравнению с ионом [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> [214, 215].

Показано, что интеркалирование ферроцианидных анионов в структуру Mg-Al СДГ методом восстановления вызывает искажение его кристаллической структуры, что подтверждается данными РФА: увеличение параметра  $c$  элементарной ячейки составляет приблизительно 6 и 30 % для [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> и [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> соответственно, а величина межплоскостного расстояния  $h$  при использовании [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> и [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> возрастает примерно на 8 и 40 %.

Учитывая относительную простоту синтеза Mg-Al СДГ, можем рекомендовать его в качестве сорбента для очистки производственных стоков

от высокотоксичных примесей цианидов. Проведённые исследования показали, что для очистки водных растворов, содержащих ферро- и феррицианидные ионы, более перспективным является слоистый двойной оксид Mg-Al, полученный термообработкой Mg-Al СДГ при 550–600 °С.

Возможность получения железосодержащего слоистого гидроксида магния-алюминия позволяет, по мнению авторов, также рекомендовать их для использования в качестве прекурсоров для производстве катализаторов в органическом синтезе [216].

Исследованы сорбционные свойства Mg-Al СДГ по отношению к комплексным ферроцианидным ионам. Установлено, что процесс сорбции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ удовлетворительно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (коэффициенты детерминации  $R^2$  линейных форм уравнений равны 0,989 и 0,990 (для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов соответственно) и протекает в смешанно-диффузионном режиме (в процесс сорбции вовлекается не только внешняя поверхность материала, но внутренняя поверхность зёрен).

Рассчитаны ёмкости сорбционного монослоя синтезированного образца Mg-Al СДГ по отношению к  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионам и константы сорбционного равновесия, которые составили: 0,7217 ммоль/г и 0,6349 л/моль соответственно для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; 0,6354 ммоль/г и 0,5986 л/моль для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

С использованием уравнения Ленгмюра проведена оценка различных вариантов сорбционной очистки сточных вод от  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионов до нормируемых значений ПДК. Установлено и подтверждено экспериментально, что требуемая степень очистки сточных вод с содержанием  $\text{CN}^-$ -ионов 30 мг/л при перекрёстном движении потоков и расходе Mg-Al СДГ на каждой ступени сорбции 0,25 и 0,5 г/л достигается за четыре и три ступени очистки соответственно, а организация процесса с противоточным движением потоков при расходе сорбента 0,25 г/л требует увеличения ступеней сорбции до шести; при расходе сорбента 0,5 г/л количество ступеней сорбции снижается до трёх.

Учитывая относительную простоту синтеза Mg-Al СДГ, можем рекомендовать его в качестве сорбента для очистки производственных стоков от высокотоксичных примесей цианидов.

### **3.5. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к комплексным гексацианатным ионам Cr (III)**

Одним из часто встречающихся загрязнителей являются ионы хрома (III), попадание которых в сточные воды происходит в ряде производств, связанных с применением его соединений — для нанесения покрытий в электротехнической, приборо-, машиностроительной и металлургической промышленности, а также в кожевенном производстве при обработке кожи [217]. Степень окисления +3 является наиболее характерной для хрома, и в этом состоянии существует большое число кинетически устойчивых комплексных соединений, которые являются токсичными и остаются в растворе неизменными в течение длительного периода времени. Поэтому проблема очистки производственных стоков от ионов хрома (III) в свете решения экологических проблем окружающей среды является острой и актуальной [218].



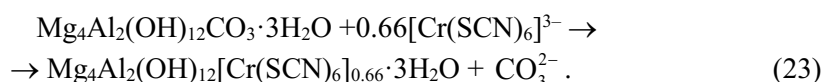
Выше было показано, что Mg-Al СДГ могут быть эффективными сорбентами в отношении комплексных ферроцианидных ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . В связи с этим представляло интерес проведение сравнительных исследований сорбционных свойств образца слоистого двойного гидроксида магния и алюминия в карбонатной форме (Mg-Al СДГ), полученного разработанным нами способом, по отношению к комплексным ионам хрома (III).

Целью исследований являлось изучение процесса интеркаляции синтезированного и термически обработанного образца Mg-Al СДГ по отношению к комплексному гексатиоцианатохроматному аниону  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , содержащему хром в степени окисления +3, методом анионного обмена и при восстановлении термически обработанного Mg-Al СДГ в процессе его регидратации, а также определение характеристик процесса сорбции иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  из водного раствора — ёмкости адсорбционного монослоя синтезированного образца по отношению к  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -иону и константы адсорбционного равновесия.

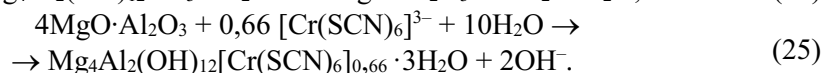
В качестве хромсодержащей соли был использован тетрагидрат гексатиоцианатхрома калия ( $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) квалификации х. ч.

Исследование интеркалирования анионов  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  в Mg-Al СДГ проводили путём контакта навески СДГ с водным раствором гексатиоцианатхрома калия при Т:Ж = 1:20. Параметры процесса варьировали в диапазонах: температура — 20–80 °С; продолжительность контакта фаз — 15–60 мин; исходная концентрация растворов  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  — 0,1–0,30 моль/л. Чтобы исключить влияние физической адсорбции  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  на поверхности, полученные в результате обменных процессов образцы промывали на фильтре большим количеством дистиллированной воды. Для изучения процесса интеркаляции за счёт анионного обмена был использован исходный Mg-Al СДГ в карбонатной форме, для изучения интеркаляции в процессе восстановления (регидратации) — прокалённый при 600 °С образец Mg-Al СДГ. Эффективность процессов интеркаляции оценивали по содержанию Cr (III) в твёрдом осадке.

Процесс анионного обмена связан с вытеснением из межслоевого пространства Mg-Al СДГ карбонатных анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) с одновременной заменой их на анионы  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  согласно уравнению

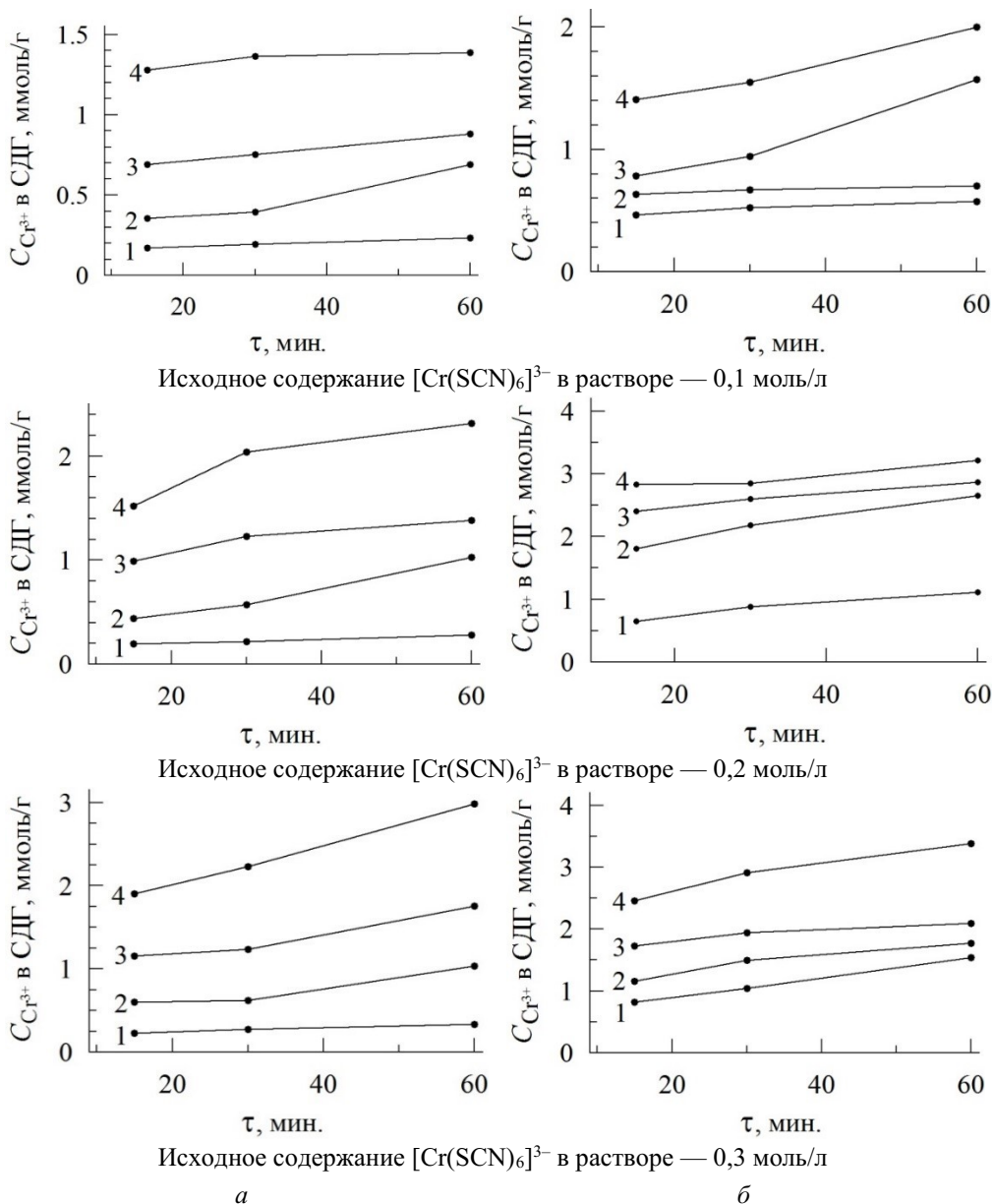


Процессы термической обработки и восстановления полученного продукта описываются уравнениями:



Для определения сорбционной ёмкости Mg-Al СДГ в 50 мл раствора  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$  соответствующей концентрации вводили 0,1 г исследуемого образца Mg-Al СДГ и выдерживали при перемешивании 24 часа. По завершении процесса суспензию фильтровали, раствор анализировали на содержание в нём  $\text{Cr}^{3+}$ . Расчёт сорбционной ёмкости  $a_p$  выполняли по уравнению (7), обработку экспериментальных данных — по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра (8–11).

На рис. 46 приведены результаты исследований по определению влияния параметров процесса (температуры, продолжительности контакта фаз, концентрации раствора гексатиоцианатхрома) на эффективность интеркалирования иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  методами анионного обмена и восстановления (здесь и далее метод анионного обмена относится к исходному Mg-Al СДГ; метод восстановления — к прокалённому Mg-Al СДГ).



**Рис. 46.** Влияние метода интеркаляции (*a* — анионный обмен; *б* — восстановление), исходной концентрации  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  в растворе, температуры и продолжительности процесса интеркаляции на содержание  $\text{Cr}^{3+}$  в образце Mg-Al СДГ. Содержание  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  представлено в аналитической форме  $\text{Cr}^{3+}$ . Температура, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80

Анализ полученных результатов показывает, что эффективности интеркаляции аниона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  в структуру СДГ методами анионного обмена и восстановления при комнатной температуре (20 °С) сопоставимы между собой (содержание  $\text{Cr}^{3+}$ -иона в СДГ составляет менее 0,5–1,0 ммоль/г независимо от продолжительности процесса интеркаляции и начальной концентрации исходного раствора).

Увеличение температуры растворов с начальной концентрацией до 0,2 моль/л до 80 °С приводит к росту содержания  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -иона в СДГ до 1,0–2,5 и 2,0–3,0 ммоль/г при использовании метода анионного обмена или восстановления соответственно. Дальнейшее повышение начальной концентрации интеркалируемого иона не приводит к соответствующему (ожидаемому) увеличению степени интеркаляции (содержанию  $\text{Cr}^{3+}$  в СДГ).

Экспериментальные данные по определению сорбционной ёмкости синтезированного образца Mg-Al СДГ представлены в табл. 28. Полная сорбционная ёмкость  $a_p$  есть результат как физической (обратимой) сорбции ( $a_\phi$ ), так и поглощения ионов за счёт их интеркаляции в межслоевое пространство кристаллической решётки (хемосорбции) ( $a_x$ ):

$$a_p = a_\phi + a_x.$$

Таблица 28

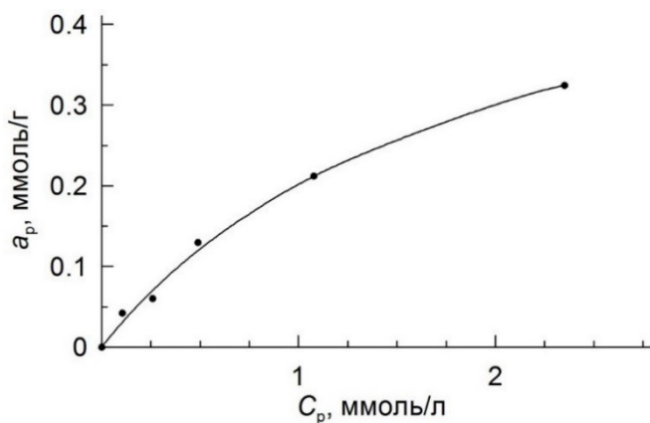
Зависимость равновесной концентрации ( $C_p$ ) и величины адсорбции ( $a_p$ ) от начальной концентрации иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$

$C_n$ , ммоль/л	$C_p$ , ммоль/л	$a_p$ , ммоль/г
0,19	0,106	0,042
0,38	0,260	0,060
0,75	0,490	0,130
1,50	1,077	0,212
3,00	2,351	0,325

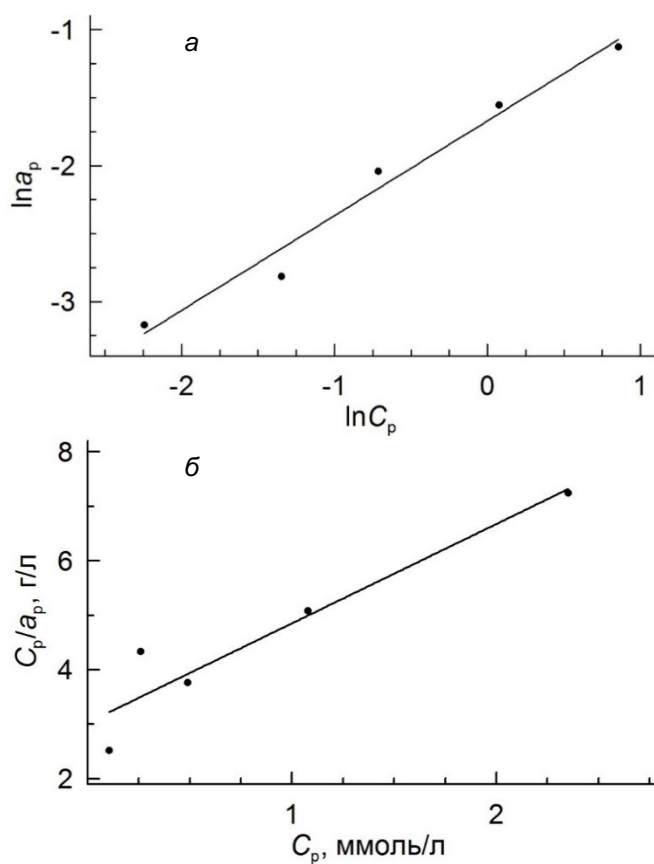
Полученные нами результаты по интеркаляции  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -иона в Mg-Al СДГ показывают, что величина  $a_x \ll a_\phi$ , поэтому в дальнейших расчётах было принято, что  $a_p \approx a_\phi$ .

На рис. 47 и 48 представлены полученные экспериментальные данные и результаты их математической обработки по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра (уравнения 8–11).

Обработка результатов экспериментов (см. табл. 28) по линейным формам уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра (см. рис. 48) показала, что коэффициенты детерминации  $R^2$  для этих уравнений равны 0,937 и 0,976 соответственно. Таким образом, оба уравнения с одинаковой точностью описывают процесс сорбции  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -ионов на Mg-Al СДГ. Учитывая то, что в предыдущих работах было установлено, что уравнение Ленгмюра более точно описывает процессы сорбции ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  на Mg-Al СДГ [167], для сравнения были рассчитаны только ёмкость адсорбционного монослоя Mg-Al СДГ по отношению к иону  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  и константа адсорбционного равновесия процесса по выбранному уравнению (табл. 29).



**Рис. 47.** Изотермы сорбции иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  из водного раствора на Mg-Al СДГ



**Рис. 48.** Изотермы сорбции иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  из водного раствора на Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Как следует из данных табл. 29, сорбционная ёмкость Mg-Al СДГ по отношению к иону  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  незначительно меньше (~ 13 %) аналогичного показателя для иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Это можно объяснить его бóльшим радиусом, вследствие чего на единицу площади сорбируется меньшее его количество.

Одновременно с этим следует отметить, что константа равновесия процесса сорбции почти не изменилась и составляет для обоих ионов  $0,6002 \pm 0,3$  % л/ммоль. Это может говорить в пользу того, что состав комплексного иона (центральный атом и лиганды, а также их количество) не оказывает значимого влияния на состояние равновесия.

Таблица 29

Ёмкость адсорбционного монослоя ( $a_{\infty}$ )  
и константа адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) Mg-Al СДГ  
по отношению к ионам  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [97] в уравнении Ленгмюра

Ион	$a_{\infty}$ , ммоль/г	$k_p$ , л/ммоль
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	0,5485	0,6018
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,6354	0,5986

С использованием уравнения Ленгмюра и полученных значений адсорбционной ёмкости ( $a_{\infty}$ ) Mg-Al СДГ по иону  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  и константы адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) (см. табл. 27) были сделаны расчёты для процесса сорбционной очистки для схемы с перекрёстным движением потоков очищаемых растворов и сорбента (см. рис. 45А).

Таблица 30

Расчётные показатели адсорбционной очистки  
с перекрёстным движением потоков

Номер ступени очистки	Расход Mg-Al СДГ, г/л			
	0,5		1,0	
	Концентрация $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , мг/л			
	начальная	конечная	начальная	конечная
1	400,0	290,8	400,0	183,3
2	290,8	182,1	183,3	6,8
3	182,1	74,8	6,8	0,05
4	74,8	3,1	–	–
5	3,1	0,05	–	–

Расчёты показали (табл. 30), что организация процесса очистки с перекрёстным движением потоков при начальной концентрации  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  в сточных водах 400 мг/л (350 мг/л по роданид-иону  $\text{SCN}^-$ ) [219] и расходе Mg-Al СДГ 0,1 г/л потребует пяти ступеней очистки для достижения содержания роданид-иона в очищенной воде ниже ПДК (0,1 мг/л или, в пересчёте на  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , менее 0,115 мг/л) (СанПиН 1.2.3685-21).

Для подтверждения расчётов были проведены экспериментальные исследования по определению конечных концентраций растворов при перекрёстном движении потоков и времени сорбции на каждой ступени 1 час, результаты которых представлены в табл. 31.

Таблица 31

Экспериментальные показатели адсорбционной очистки  
с перекрёстным движением потоков ( $C_n$  — 400 мг/л,  $m$  — 1 г/л)

Номер ступени	$C_n$ , мг/л	$C_k$ , мг/л
1	400,0	262,4
2	262,2	120,6
3	120,6	7,2

Как видно из полученных данных, экспериментальные значения конечных концентраций растворов (табл. 31) существенно отличаются от концентраций, полученных расчётным путём (см. табл. 30). Это можно объяснить тем, что в ходе расчётов были использованы равновесные сорбционные ёмкости Mg-Al СДГ, достижение которых требует значительно большего, чем 1 час, времени. Анализ данных табл. 31 показал, что за первый час сорбции извлечение  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  составляет 60–70 % от максимально возможного при достижении состояния равновесия. С учётом этого нами были пересчитаны показатели процесса сорбции, при этом вместо равновесной сорбционной ёмкости ( $a_\infty$ ) была взята рабочая сорбционная ёмкость ( $a$ ), равная  $0,65a_\infty$  (см. табл. 30).

Расчёты показали (табл. 32), что при принятой сорбционной ёмкости Mg-Al СДГ ( $a = 0,65a_\infty$ ) требуемая степень очистки при перекрёстном движении потоков и расходе сорбента на каждой ступени сорбции 1 г/л достигается за четыре ступени очистки. При этом расчётные показатели процесса на I–II ступенях сорбции хорошо согласуются с экспериментальными результатами (см. табл. 29). Расхождение значений не превышает погрешности определения ( $\pm 5$  %). Наблюдаемое увеличение расхождения на три ступени сорбции может быть объяснено тем, что с уменьшением начальной концентрации  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  происходит снижение скорости сорбции, что, в свою очередь, требует снижения значения сорбционной ёмкости  $a$ , менее принятой при расчёте ( $0,65a_\infty$ ).

Таблица 32

Расчётные показатели адсорбционной очистки  
с перекрёстным движением потоков ( $C_n$  — 400 мг/л,  $m$  — 1 г/л,  $a$  —  $0,65a_\infty$ )

Номер ступени	$C_n$ , мг/л	$C_k$ , мг/л	Номер ступени	$C_n$ , мг/л	$C_k$ , мг/л
1	400,0	257,4	3	116,8	5,8
2	257,4	116,8	4	5,8	0,07

В результате проведённых исследований [220] изучено влияние параметров процессов интеркаляции гексатиоцианатхромият-ионов (температуры, продолжительности контакта фаз и концентрации растворов) на эффективность процесса извлечения их из растворов за счёт интеркаляции в межслоевое пространство магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методами анионного обмена и восстановления. Установлено, что при температуре процесса 20 °С содержание интеркалируемого иона в СДГ не превышает 1,0 ммоль/г независимо от продолжительности процесса и начальной концентрации

исходного раствора. Увеличение температуры растворов с начальной концентрацией до 0,2 моль/л до 80 °С приводит к повышению содержания  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ -иона в СДГ до 1,0–2,5 и 2–3 ммоль/г при использовании метода анионного обмена или восстановления соответственно.

Исследованы сорбционные свойства Mg-Al СДГ по отношению к комплексным гексатиоцианатхрома-ионам. Установлено, что процесс сорбции  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  на Mg-Al СДГ удовлетворительно описывается как уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха (коэффициенты детерминации  $R^2$  линейных форм уравнений — 0,976 и 0,937 соответственно). Рассчитаны ёмкости адсорбционного монослоя ( $a_\infty$ ) и константа адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) уравнения адсорбции Ленгмюра для Mg-Al СДГ по отношению к иону  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

С использованием уравнения Ленгмюра проведена оценка очистки сточных вод от иона  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  до нормируемых значений ПДК. Установлено и подтверждено экспериментально, что требуемая степень очистки сточных вод с содержанием  $\text{SCN}^-$ -ионов 350 мг/л при перекрёстном движении потоков и расходе Mg-Al СДГ на каждой ступени сорбции 1 г/л достигается за четыре ступени очистки.

С учётом относительной простоты синтеза Mg-Al СДГ можно рекомендовать его в качестве сорбента для очистки производственных стоков от высокотоксичных примесей  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

Возможность получения хромсодержащего слоистого гидроксида магния-алюминия позволяет, по мнению авторов, после соответствующей термообработки использовать в его качестве прекурсоров для производства катализаторов и легирования сталей.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Cavani, F.* Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vassari // *Catalysis Today*. 1999. Vol. 11. P. 173–307.
2. Layered double hydroxides: present and future / ed. by V. Rives. New York : Nova Publishers, 2001. 439 p.
3. Layered Double Hydroxides : [Chapter 13.1] / C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého // *Developments in Clay Science*. 2006. Vol. 1. No. C. P. 1021–1095. DOI:10.1016/S1572-4352(05)01039-1.
4. *Evans, D. G.* Structural aspects of layered double hydroxides / D. G. Evans // *Structure and Bonding*. 2005. Vol. 119. P. 1–87.
5. Thermal and chemical stability of Cu-Zn-Cr-LDHs prepared by accelerated carbonation / Y. Wu, H. Bai, J. Zhou [et al.] // *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 42, No. 3–4. P. 591–596.
6. The photocatalytic property for water splitting and the structural stability of CuMgM layered double hydroxides (M = Al, Cr, Fe, Ce) / S. Xia, L. Zhang, X. Zhou [et al.] // *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 114. P. 577–585.
7. Ni-Fe-SDS and Ni-Fe-SO<sub>4</sub> layered double hydroxides: Preparation, characterization and application in dyes removal / R. Elmoubarki, W. Boumya, F. Z. Mahjoubi [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 37. P. 3871–3875.
8. Layered double hydroxide-based gas sensors for voc detection at room temperature / L. Vigna, A. Nigro, A. Verna [et al.] // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6 (31). P. 20205–20217.
9. *Shafigh, M.* Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids / M. Shafigh, M. Hamidpour, G. Furrer // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 170. P. 135–142.
10. *Wei Su, L.* Novel dental resin composites containing LiAl-F layered double hydroxide (LDH) filler: Fluoride release/recharge, mechanical properties, color change, and cytotoxicity / L. Wei Su, D. J. Lin, J. Yen Uan // *Dental Materials*. 2019. Vol. 35 (5). P. 663–672.
11. Singlet oxygen-oriented degradation of sulfamethoxazole by Li-Al LDH activated peroxy monosulfate / M.-H. Li, L.-X. Zhao, M. Xie [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 290. P. 120898.
12. Corrosion Resistance of Li-Al LDHs Film Modified by Methionine for 6063 Al alloy in 3,5 wt. % NaCl Solution / J. Ma, M. Chang, H. He [et al.] // *Coatings*. 2022. Vol. 12 (4). P. 1–17.
13. Zn-Zr-Al oxides derived from hydrotalcite precursors for ethanol conversion to diethyl carbonate / J. Zhang, T. Yan, Y. Yang [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis*. 2019. Vol. 40 (4). P. 515–522.
14. Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Zr<sup>4+</sup> cations / D. M. Bezerra, J. E. F. S. Rodrigues, E. M. Assaf // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 125. P. 29–36.
15. Multifunctional Mg/Al layered double hydroxides intercalated by sorbate anion via low-cost co-precipitation / Y. Zhang, L. Li, D. Shi [et al.] // *Colloid and Interface Science Communications*. 2021. Vol. 42. P. 100396.



16. *Nakayama, H.* Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method / H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuchioka // *International Journal of Pharmaceutics*. 2004. Vol. 269 (2). P. 469–478.
17. Lithium adsorption properties of porous LiAl-layered double hydroxides synthesized using surfactants / M. Dong, Q. Luo, J. Li [et al.] // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2022. Vol. 26. P. 101535.
18. Effect of surfactant on thermo-physical properties and spray cooling heat transfer performance of Cu-Zn-Al LDH nanofluid / S. Chakraborty, I. Sengupta, I. Sarkar [et al.] // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 168. P. 43–55.
19. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // *Chemical Engineering J.* 2016. Vol. 297. P. 295–303.
20. *Hochstetter, C.* Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien / C. Hochstetter // *Journal of Practical Chemistry*. 1842. No. 27. P. 375–378.
21. *Feitknecht, W.* Zur Kenntnis Der Doppelhydroxyde Und Basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd / W. Feitknecht, M. Gerber // *Helvetica Chimica Acta*. 1942. No. 25. P. 131–137.
22. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides / S. Mills, A. Christy, J.-M. Génin [et al.] // *Mineralogical Magazine*. 2012. Vol. 76 (05). P. 1289–1336.
23. *Третьяков, Ю. Д.* Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю. Д. Третьяков, А. В. Елисеев, А. В. Лукашин // *Успехи химии*. 2004. Т. 73, № 9. С. 974–998.
24. Структурно-сорбционные свойства термически модифицированных слоистых двойных гидроксидов Mg-Fe (III) / И. З. Журавлев, Л. С. Рандаревич, В. В. Стрелко [и др.] // *Украинский химический журнал*. 2009. Т. 75, № 1. С. 23–28.
25. Анионообменные свойства двойного магний-хромового (III) гидроксида / О. В. Нагорный, В. В. Вольхин, М. М. Соколова, А. С. Колышкин // *Журнал неорганической химии*. 2005. Т. 50, № 3. С. 540–544.
26. *Hu, H.* Facile Synthesis of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide Multilayered Nanofiber by Using Solid State Reaction. / H. Hu, Y. Liu, Ch. Liu // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 415-417. P. 580–584. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.580.
27. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния — кобальта — железа со структурой гидроталькита / И. Г. Рыльцова, О. В. Нестройная, О. Е. Лебедева [и др.] // *Журнал неорганической химии*. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659.
28. Сорбция цианидных комплексов железа (III) регенерируемым сорбентом на основе двойного гидроксида магния-алюминия / О. В. Нагорный, М. М. Соколова, О. И. Бахирева, В. В. Вольхин // *Вестник Башкирского университета*. 2011. Т. 16, № 4. С. 1139–1143.
29. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиоацетат-анионами / Е. А. Чернова, Д. А. Жеребцов, Д. М. Галимова, О. И. Бухтояров // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия»*. 2013. Т. 5, № 1. С. 28–33.
30. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводов, полученных из слоистых двойных

- гидроксидов / О. Б. Бельская, Л. Н. Леонтьева, Т. И. Гуляева [и др.] // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 544–565.
31. Красавина, Е. П. Использование слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия для очистки водных растворов от красителей / Е. П. Красавина, С. А. Кулюхин // Химическая технология. 2018. Т. 19, № 7. С. 290–295.
  32. Степанова, Л. Н. Влияние соотношения Al/Mg в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) / Л. Н. Степанова, О. Б. Бельская, Н. Н. Леонтьева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. Т. 5, № 4. С. 361–375.
  33. Сорбция  $^{60}\text{Co}$  из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах различного состава / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, И. В. Климович // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 132–139.
  34. Vreysen, S. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides / S. Vreysen, A. Maes // Applied Clay Science. 2008. Vol. 38, No. 3–4. P. 237–249. DOI:10.1016/j.clay.2007.02.010.
  35. Рыльцова, И. Г. Термическое разложение и обратная реструктуризация кобальтсодержащих слоистых гидроксидов / И. Г. Рыльцова, О. Е. Лебедева // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 62–66.
  36. Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect / H. Ye, Sh. Liu, D. Yu [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. 2022. Vol. 450. P. 214253.
  37. Replacement of interlayer anion via memory effect of layered double hydroxide: A promising strategy for fabricating nanostructures with better flame-retardant performance / H. Zhang, K. Li, Z. Liang [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. Vol. 170. P. 110932.
  38. A comparison of Ni-Co layered double oxides with memory effect on recovering U (VI) from wastewater to hydroxides / X. Guo, Y. Shang, X. Liang [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 446. P. 137220.
  39. Lebedeva, O. Influence of the compensating anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides on their activation under oxidising and reducing atmospheres / O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 183 (1). P. 61–71.
  40. Effect of MgFe-LDH with Reduction Pretreatment on the Catalytic Performance in Syngas to Light Olefins / J. Li, C. Li, Q. Tang [et al.] // Catalysts. 2023. Vol. 13 (632). P. 1–14.
  41. Леонтьева, Н. Н. Терморазложение слоистых двойных Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga гидроксидов: структура, особенности гидроксидных, дегидратированных и оксидных фаз / Н. Н. Леонтьева, С. В. Черепанова, В. А. Дроздов // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55 : [Приложение № 1 (обзоры)]. С. 145–162.
  42. Sumari, S. M. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide / S. M. Sumari, Z. Hamzah, N. Kantasamy // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. Vol. 20, No. 4. P. 777–792. DOI:http://dx.doi.org/10.17576/mjas-2016-2004-10.
  43. Reconstruction Effects on Surface Properties of Co/Mg/Al Layered Double Hydroxide / D. Sokol, K. Klemkaite-Ramanauskė, A. Khinsky [et al.] // Materials Science. Medžiagotyra. 2017. Vol. 23, No. 2. P. 144–149.
  44. MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition / L. H. Chagas,

- G. S. G. De Carvalho, W. R. Do Carmo [et al.] // *Materials Research Bulletin*. 2015. Vol. 64. P. 207–215.
45. Partially reduced Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>-layered double hydroxide for ethanol electrocatalysis / Y. Gao, Z. Zhao, H. Jia [et al.] // *Journal of Materials Science*. 2019. Vol. 54 (23). P. 14515–14523.
  46. Highly Crystalline Activated Layered Double Hydroxides as Solid Acid-Base Catalysts / X. Lei, F. Zhang, L. Yang [et al.] // *AIChE Journal*. 2007. Vol. 53 (4). P. 932–940.
  47. *Constantino, V. R. L.* Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>/CO<sub>3</sub><sup>-</sup> layered double hydroxide / V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia // *Catalysis Letters*. 1994. Vol. 23 (3–4). P. 361–367.
  48. *Pavel, O. D.* Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides / O. D. Pavel, D. Tichit, I. C. Marcu // *Applied Clay Science*. 2012. Vol. 61. P. 52–58.
  49. Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides / D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand // *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14 (4). P. 1530–1538.
  50. *Хуснутдинов, В. Р.* Мягкий механохимический синтез нанодисперсных композитов магнетит-М-Fe слоистые двойные гидроксиды (М — Mg, Ni) / В. Р. Хуснутдинов, В. П. Исупов // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 5. P. 627–632.
  51. Functionalized layered double hydroxide applied to heavy metal ions absorption: A review / Z. Tang, Z. Qiu, S. Lu, X. Shi // *Nanotechnology Reviews*. 2020. Vol. 9 (1). P. 800–819.
  52. Adsorption behaviors and mechanisms of Fe/Mg layered double hydroxide loaded on bentonite on Cd (II) and Pb (II) removal / X. Guan, X. Yuan, Y. Zhao [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 612. P. 572–583.
  53. Environmental-friendly preparation of Ni-Co layered double hydroxide (LDH) hierarchical nanoarrays for efficient removing uranium (VI) / X. Guo, Y. Ruan, Z. Diao [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 308. P. 127384.
  54. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides / R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharya [et. al.] // *Applied. Clay Science*. 1998. Vol. 13. P. 21–34.
  55. *Türk, T.* Adsorption of As (V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT) / T. Türk, I. Alp, H. Devci // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 171. P. 665–670. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.06.052.
  56. *Islam, M.* Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate / M. Islam, R. Patel // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 190. P. 659–668.
  57. ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution / Lekbira EL Mersly, EL Mountassir, EL Mouchtari [et al.] // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2021. Vol. 6 (1) P. 118–126.
  58. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution / I. Pavlovic, M. A. González, F. Rodríguez-Rivas [et al.] // *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 80. P. 76–84.
  59. Magnetic ternary layered double hydroxides for efficient removal of 1-naphthalene acetic acid from waters: Adsorption behavior and mechanism /

- T.-B. Fang, H. Xiao, L.-X. Zhao [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11 (20). P. 109490.
60. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on Mg-Al layered double hydroxides in aqueous solution / F. Li, Y. Wang, Q. Yang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials B*. 2005. Vol. 125. P. 89–95.
  61. Preparation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with alkyl sulfates and investigation of their capacity to take up N, N-dimethylaniline from aqueous solutions / T. Kameda, Y. Tsuchiya, T. Yamazaki, T. Yoshioka // *Solid State Sciences*. 2009. Vol. 11 (12). P. 2060–2064.
  62. Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg/Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH / Y. H. Chuang, Y. M. Tzou, M. K. Wang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47 (11). P. 3813–3819.
  63. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products / D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna [et al.] // *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 50 (3). P. 292–298.
  64. Origin of the outstanding performance of Zn Al and Mg Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment / L. Sellaoui, Z. Li, M. Badawi [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 314. P. 113572.
  65. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water / Y. Sun, J. Zhou, W. Cai [et al.] // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 349. P. 897–903.
  66. Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid-basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol / J. Kuljiraseth, A. Wangriya, J. M. C. Malones [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 243. P. 415–427.
  67. Highly active Cu-Zn-Mg-Al-O catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) precursor for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol / S. Mondal, R. Janardhan, M. Meena [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 5695–5706.
  68. Catalytic Materials Based on Hydrotalcite-Like Aluminum, Magnesium, Nickel, and Cobalt Hydroxides for Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas / A. G. Dedov, A. S. Loktev, V. P. Danilov [et al.] // *Petroleum Chemistry*. 2018. Vol. 58, No. 5. P. 418–426.
  69. Transition metal-containing MgFe ex-LDH mixed oxides, effective catalysts in the hydrodeoxygenation of benzyl alcohol / A.-T. Toderasç, I. Atkinson, D. C. Culiță [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2023. Vol. 653. P. 119063.
  70. A highly efficient iron phthalocyanine-intercalated CuFe-LDH catalyst for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-formyl-2-furanic acid / D. Gao, F. Han, G. Waterhouse [et al.] // *Catalysis Communications*. 2023. Vol. 173. P. 106561.
  71. Inducing the SnO<sub>2</sub>-based electron transport layer into NiFe LDH/NF as efficient catalyst for OER and methanol oxidation reaction / Ch. Wan, J. Jin, X. Wei [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. Vol. 124. P. 102–108.

72. Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites / V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan // *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 220 (1). P. 161–171.
73. *Kannan, S.* Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms / S. Kannan // *Catalysis Surveys from Asia*. 2006. Vol. 10, K. 3/4. P. 117–137.
74. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalysed reactions / R. J. Chimentao, S. Abello, F. Medina [et al.] // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 252. P. 249–257.
75. Fluorescent layered double hydroxide nanoparticles for biological studies / A. W. Musumeci, G. M. Mortimer, M. K. Butler, Z. P. Xu // *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 48. P. 271–279.
76. Assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on Zn single bond Al LDH nanosheets as a biocompatible drug delivery vehicle for pH-responsive drug release and enhanced anticancer activity / J. Chai, Y. Ma, T. Guo [et al.] // *Applied Clay Science*. 2022. Vol. 228. P. 106630.
77. Pectin-coated chitosan — LDH bionanocomposite beads as potential systems for colon-targeted drug delivery / L. Ribeiro, A. Alcântara, M. Darder [et al.] // *International Journal of Pharmaceutics*. 2014. Vol. 463 (1). P. 1–9.
78. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives / J. Choy, J. Jung, J. Oh [et al.] // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. P. 3059–3064.
79. *Rives, V.* Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review / V. Rives, M. Arco, C. Martín // *Journal of Controlled Release*. 2013. Vol. 169. P. 28–39.
80. *Ng'etich, W. K.* A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations / W. K. Ng'etich, B. S. Martincigh // *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 208. P. 106095.
81. In vitro controlled release of vitamin C from Ca/Al layered double hydroxide drug delivery system / X. Gao, L. Chen, J. Xie [et al.] // *Materials Science & Engineering C*. 2014. Vol. 39 (3). P. 56–60.
82. *Hoyo, C. D.* Layered double hydroxides and human health: an overview / C. D. Hoyo // *Applied Clay Science*. 2007. Vol. 36. P. 103–121.
83. Quaternized polymer decorated MgAl-LDH nanosheet supported Ag nanoparticle composite and its antibacterial properties / J. Mi, Sh. Liu, Zh. Duan [et al.] // *Materials Letters*. 2023. Vol. 336. P. 133845.
84. Waterborne polyurethane composites with antibacterial activity by incorporating p-BzOH intercalated MgAl-LDH / Y. Yang, L. Xiong, X. Huang [et al.] // *Composites Communications*. 2019. Vol. 13. P. 112–118.
85. *Jo, K. W.* Hierarchical flower-like NiAl-layered double hydroxide microspheres encapsulated with black Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Highly efficient visible — light — driven composite photocatalysts for environmental remediation / K. W. Jo, Y. G. Kim, S. Tonda // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 257. P. 19–29.
86. Visible light promoted degradation of gaseous volatile organic compounds catalyzed by Au supported layered double hydroxides: Influencing factors, kinetics and mechanism / S. Fu, Y. Zheng, X. Zhou [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 363. P. 41–54.

87. Theoretical and experimental investigation into the photocatalytic degradation of hexachlorobenzene by ZnCr layered double hydroxides with different anions / S. Xia, M. Qian, X. Zhou [et al.] // *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 435. P. 118–127.
88. *Chowdhury, P. R.* Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue / P. R. Chowdhury, K. G. Bhattacharyya // *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44. P. 6809–6824.
89. *Chowdhury, R. P.* Synthesis and characterization of Co/Ti layered double hydroxide and its application as a photocatalyst for degradation of aqueous Congo Red / P. R. Chowdhury, K. G. Bhattacharyya // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5 (112). P. 92189–92206.
90. *Nayak, S.* Visible light-driven novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction / S. Nayak, L. Mohapatra, K. Parida // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3 (36). P. 18622–18635.
91. Novel photocatalyst incorporating Ni-Co layered double hydroxides with P-doped CdS for enhancing photocatalytic activity towards hydrogen evolution / S. S. Li, L. Wang, Y. D. Li [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 254. P. 145–155.
92. *Wang, Q.* Regulating the supercapacitor properties of hollow NiCo-LDHs via morphology engineering / Q. Wang, X. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 937. P. 168396.
93. Construction of NiCo-LDH vertical standing arrays on carbon fibers for highly effective supercapacitors and catalytic oxygen evolution applications / M. Zhang, Y. Li, X. Yan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 934. P. 167955.
94. Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor / F. Liao, G. Yang, Q. Cheng [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 428. P. 140939.
95. Fabrication of Ni-Mn LDH/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on carbon paper for the application in supercapacitors / L. Ouyang, Ch. Hsiao, Y. Chen [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 28. P. 101574.
96. Slight Zinc Doping by an Ultrafast Electrodeposition Process Boosts the Cycling Performance of Layered Double Hydroxides for Ultralong-Life-Span Supercapacitors / W. Hu, L. Chen, X. Wu [et al.] // *ACS Applied Materials Interfaces*. 2021. Vol. 13 (32). P. 38346–38357.
97. *Handbook of Layered Materials : [Ch. 8] / ed. S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta.* New York : Marcel Dekker, 2004. 650 p.
98. Physico-chemical properties of MgGa mixed oxides and reconstructed layered double hydroxides and their performance in aldol condensation of furfural and acetone / O. Kikhtyanin, L. Čapek, Z. Tišler [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. 2018. Vol. 6. P. 1–17.
99. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 297. P. 295–303.
100. Ni-Fe-SDS and Ni-Fe-SO<sub>4</sub> layered double hydroxides: Preparation, characterization and application in dyes removal / R. Elmoubarki, W. Boumya, F. Z. Mahjoubi [et al.] // *Materials Today : Proceedings*. 2020. Vol. 37. P. 3871–3875.

101. Probing local structure of paramagnetic Ni-Al layered double hydroxides with solid-state  $^2\text{H}$  NMR spectroscopy / G. Yu, F. Hu, H. Huo [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 706. P. 47–52.
102. Catalytic Materials Based on Hydrotalcite-Like Aluminum, Magnesium, Nickel, and Cobalt Hydroxides: Effect of the Nickel/Cobalt Ratio on the Results of Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas / A. G. Dedov, A. S. Loktev, V. P. Danilov [et al.] // *Petroleum Chemistry*. 2020. Vol. 60. P. 194–203.
103. *Wang, Y. G.* Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution / Y. G. Wang, L. Cheng, Y. Y. Xia // *Journal of Power Sources*. 2006. Vol. 153 (1). P. 191–196.
104. Green synthesis of mesoporous Ni-Co layered double hydroxide and its application for removal of 2,4-dinitrophenol from water: A theoretical study complemented by the first principle density functional theory-Monte-Carlo approach / A. Sangtam, P. Saikia, R. Goswamee [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. P. 108378.
105. *Wang, W.* Preparation of Ni-Al layered double hydroxide hollow microspheres for supercapacitor electrode / W. Wang, N. Zhang, Z. Shi [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 338. P. 55–61.
106. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on  $\text{CO}_2$  removal from natural gas / A. A. E. Sakr, T. Zaki, O. Elgabry [et al.] // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 160. P. 263–269.
107. Ni-Fe layered double hydroxides for oxygen evolution reaction: impact of Ni/Fe ratio and crystallinity / M. Wilhelm, A. Bastos, C. Neves [et al.] // *Materials and Design*. 2021. Vol. 212. P. 110188.
108. Probing local structure of paramagnetic Ni-Al layered double hydroxides with solid-state  $^2\text{H}$  NMR spectroscopy / G. Yu, F. Hu, H. Huo [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2018. Vol. 706. P. 47–52.
109. Multipath fabrication of hierarchical CuAl layered double hydroxide/carbon fiber composites for the degradation of ammonia nitrogen / X. Peng, M. Wang, F. Hu [et al.] // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 220. P. 173–182.
110. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment / S. Berner, P. Araya, J. Govan, H. Palza // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. Vol. 59. P. 134–140.
111. *Sertsova, A. A.* Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al / A. A. Sertsova, E. N. Subcheva, E. V. Yurtov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60 (1). P. 23–32.
112. *Zhao, Y.* Selectivity of crystal growth direction in layered double hydroxides / Y. Zhao, J. Liang, F. Li, X. Duan // *Tsinghua Science and Technology*. 2004. Vol. 9 (6). P. 672–675.
113. The effect of aging time on the properties of Mg-Al- $\text{CO}_3$  layered double hydroxides and its application as a catalyst support for  $\text{TiO}_2$  / Y. Guo, X. Cui, Y. Li [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2016. Vol. 16 (6). P. 5653–5661.
114. Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via the memory effect / A. C. Teixeira, A. F. Morais, I. G. N. Silva [et al.] // *Crystals*. 2019. Vol. 9 (3). P. 1–11.

115. *Pandey, B.* Facile synthesis of Zn/Cu and PANI modified layered double hydroxides with insights into structural memory effect property / B. Pandey, P. Singh, V. Kumar // *Bulletin of Materials Science*. 2022. Vol. 45 (3). P. 2–9.
116. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties / T. Sato, H. Fujita, T. Endo [et al.] // *Reactivity of Solids*. 1988. Vol. 5, No. 2–3. P. 219–228.
117. Preparation of Layered Double Hydroxides / J. He, M. Wei, B. Li [et al.] // *Structure and Bonding*. 2005. Vol. 119. P. 89–119.
118. *Fang, P.* Enhanced photocatalytic performance of ZnTi-LDHs with morphology control / P. Fang, Z. Wang, W. Wang // *CrystEngComm*. 2019. Vol. 21 (45). P. 7025–7031.
119. *Gholami, P.* Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium / P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 381. P. 120742.
120. One-Step Synthesis of NiMn-Layered Double Hydroxide Nanosheets Efficient for Water Oxidation / R. Li, Y. Liu, H. Li [et al.] // *Small Methods*. 2019. Vol. 3 (1). P. 1–5.
121. Continuous hydrothermal synthesis of Ca<sub>2</sub>Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides: The impact of reactor temperature, pressure and NaOH concentration on crystal characteristics / I. Clark, P. W. Dunne, R. L. Gomes, E. Lester // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 504 (3). P. 492–499.
122. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn-Al LDH with excellent photocatalytic activity / Z. Li, Q. Zhang, X. Liu [et al.] // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53 (18). P. 12795–12806.
123. Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions / M. Szabados, R. Mészáros, S. Erdei [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016. Vol. 31. P. 409–416.
124. *Benito, P.* Co-Containing LDHs Synthesized by the Microwave-Hydrothermal Method / P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives // *Materials Science Forum*. 2006. Vol. 514–516. P. 1241–1245.
125. *Lonkar, S. P.* One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Graphene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanohybrids / S. P. Lonkar, J. M. Raquez, P. Dubois // *Nano-Micro Letters*. 2015. Vol. 7 (4). P. 332–340.
126. Microwave synthesis of histidine-functionalized graphene quantum dots/Ni-Co LDH with flower ball structure for supercapacitor / H. Qiu, X. Sun, S. An [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 567. P. 264–273.
127. *Qian, T.* Construction of three-dimensional nickel-vanadium hydrotalcite with ball-flower architecture for screen-printed asymmetric supercapacitor / T. Qian, Z. Qiang, S. Xinyu // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 615. P. 156347.
128. *Иванова А. С.* Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / А. С. Иванова // *Промышленный катализ в лекциях*. 2009. № 8. С. 7–61.
129. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под редакцией Б. Г. Линсена.* Москва : Мир, 1973. 653 с.
130. *Пантелев, И. Б.* Получение и свойства алюмооксидного прекурсора / И. Б. Пантелев, А. А. Циринников, Н. А. Андреева // *Известия Санкт-*



- Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 40 (66). С. 8–12.
131. Химическое осаждение из растворов / под редакцией В. Б. Глушковой, В. А. Кржижановской. Ленинград : Химия, 1980. 207 с.
  132. *Гринберг, А. А.* Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. Москва : Ленинград : Химия, 1966. 632 с.
  133. *Бурков, К. А.* Гидролитическая полимеризация ионов металлов в растворах электролитов / К. А. Бурков // Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах : тезисы докладов III Всесоюзного совещания (Душанбе 28–30 октября 1980 г.). Ленинград : Наука, 1980. С. 8–12.
  134. *Матвеев, В. А.* Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония / В. А. Матвеев // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 8. С. 449–453.
  135. *Матвеев, В. А.* Исследования по получению гидроксида алюминия псевдобемитной структуры / В. А. Матвеев, В. И. Захаров, Д. В. Майоров // Цветные металлы. 2012. № 4. С. 46–49.
  136. Исследование физико-химических свойств гидроксидов алюминия, полученных методом твердофазного гидролиза его солей / В. А. Матвеев, Д. В. Шуляк, Д. В. Майоров, А. И. Князева // Журнал прикладной химии. Вып. 9. 2015. Т. 88. С. 1263–1270.
  137. Патент № 2375306 Российская Федерация, МПК C01F 7/02 (2006.01), C01G 23/04 (2006.01), C01G 25/02 (2006.01). Способ получения гидрата оксида металла : № 20081128551/15 : заявл. 04.02.2008 ; опубл. 10.12.2009 / Матвеев В. А., Захаров В. И., Калинин В. Т., Майоров Д. В. ; заявитель ИХТРЭМС КНЦ РАН. 10 с.
  138. *Хуснутдинов, В. Р.* Механохимический синтез гидратированной формы слоистых гидроксидов магния-алюминия / В. Р. Хуснутдинов, В. П. Исупов // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 315–319.
  139. Квинтинит-1М из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия): кристаллическая структура и свойства / С. В. Кривовичев, А. А. Антонов, Е. С. Житова [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2012. С. 3–10. (Серия 7. Геология. География ; вып. 2).
  140. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. The crystal structure of Mg, Al-disordered quintinite-2H / E. S. Zhitova, V. N. Yakovenchuk, S. V. Krivovichev [et. al.] // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74, No. 5. P. 841–848.
  141. *Леонтьева, Н. Н.* Терморазложение слоистых двойных Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga гидроксидов: структура, особенности гидроксидных, дегидратированных и оксидных фаз / Н. Н. Леонтьева, С. В. Черепанова, В. А. Дроздов // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55 : [Приложение № 1 (обзоры)]. С. 145–162.
  142. Canadian Mineralogist. 1997. Vol. 35. P. 1542.
  143. Патент № 2678007 Российская Федерация, МПК C01F 7/785 (2006.01). Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия : № 2017142488 : заявл. 05.12.2017 ; опубл. 22.01.2019 / Матвеев В. А., Майоров Д. В. ; заявитель ФИЦ КНЦ РАН. 7 с.
  144. Новый подход к синтезу Mg-Al слоистых гидроксидов / В. А. Матвеев, Е. К. Копкова, Д. В. Майоров, О. Б. Михайлова // Химическая технология. 2020. № 2. С. 57–63. DOI:10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63 = [A new approach to the synthesis of Mg-Al layered hydroxides / V. A. Matveev, E. K. Koptkova,

- D. V. Maiorov, O. B. Mikhailova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55. No. 4. P. 748–753. DOI:10.1134/S0040579521040151].
145. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами / Е. А. Чернова, Д. А. Жеребцов, Д. М. Галимов, О. И. Бухтояров // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». 2013. Т. 5, № 1. С. 28–34.
  146. Facile synthesis of hydrotalcite and its thermal decomposition kinetics mechanism study with masterplots method / Qiwei Longa, Yao Xiaa, Sen Liaoa [et al.] // Thermochimica Acta. 2014. No. 579. P. 50–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.016>.
  147. ICTAC Kinetic Committee recommendations for performing computations of thermal analysis data / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado [et al.] // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 520. P. 1–19. DOI:10.1016/j.tca.2011.03.034.
  148. Селиванов, Е. И. Кинетика термического разложения природного брусита / Е. И. Селиванов, М. И. Белоусов, Р. И. Гуляева // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 2. С. 64–70.
  149. Майоров, Д. В. Исследование процесса терморазложения слоистого двойного гидроксида магния и алюминия / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова // Химическая технология. 2022. Т. 23, № 10. С. 424–429. DOI:10.31044/1684-5811-2022-23-10-424-429.
  150. Теория и практика определения кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел методом рН-метрии : учебное пособие / К. В. Иконникова, Л. Ф. Иконникова, Т. С. Минакова, Ю. С. Саркисов. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 99 с.
  151. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size / K. Taleb, J. Markovski, Z. Veličković [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. 2016. No. 12. P. 4675–4693. DOI:10.1016/j.arabjc.2016.08.006.
  152. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides / R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta // Applied Clay Science. 1998. No. 13. P. 21–34.
  153. Adsorption of Cr (VI) and Se (IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer / N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta, S. C. Srivastava // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. No. 270. P. 1–8.
  154. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI) / D. Carriazo, M. del Arco, C. Martin, V. Rives // Applied Clay Science. 2007. No. 37. P. 231–239.
  155. Influence of textural and structural properties of Mg-Al and Mg-Zn-Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr (VI) adsorption capacity / B. Dudek, P. Kus'trowski, A. Białas [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2012. No. 132. P. 929–936.
  156. Загузин, А. С. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // А. С. Загузин, А. В. Романенко, М. В. Бухтиярова // Журнал прикладной химии. Вып. 8. 2020. Т. 93. С. 1079–1090.
  157. Гмурман, В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учебное пособие для вузов / В. Е. Гмурман. 10-е изд., стер. Москва : Высш. шк., 2004. 479 с.

158. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг ; перевод с английского В. А. Эльтекова и Ю. А. Эльтекова. Москва : Мир, 1970. 407 с.
159. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117.
160. Яковлева, Н. В. Исследование характеристик пористости объёмно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий / Н. В. Яковлева // Вопросы материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 95–101.
161. Майоров, Д. В. Влияние замещения Mg на Zn в составе слоистых двойных гидроксидов алюминия на их физико-химические свойства / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова // Вопросы материаловедения. 2023. № 2 (114). С. 87–97. DOI:10.22349/1994-6716-2023-114-2-87-97.
162. Self-assembled 3D hierarchically structured gamma alumina by hydrothermal method / Y. Li, C. Peng, L. Li, P. Ra // Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, No. 1. P. 35–39. <http://doi.org/10.1111/jace.12652>.
163. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation toward efficient hydrodesulfurization / Y. Dong, Y. Xu, Y. Zhang [et al.] // Applied Catalysis A: General. 2018. Vol. 559. P. 30–39.
164. Towards active macro-mesoporous hydrotreating catalysts: Synthesis and assembly of mesoporous alumina microspheres / Y. Dong, X. Yu, Y. Zhou [et al.] // Catalysis Science & Technology. 2018. Vol. 8, No. 7. P. 1892–1904.
165. Интенсификация процесса сверхкритической сушки / И. И. Худеев, А. Е. Лебедев, О. А. Смирнов, Н. В. Меншутина // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32, № 11. С. 90–93.
166. Сулова, Е. Н. Совмещение процессов замены растворителя в сверхкритической сушке в одном аппарате для получения аэрогелей / Е. Н. Сулова, Д. Д. Ловская, Н. В. Лебедева // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 12. С. 40–42.
167. Кузнецова, Т. Ф. Синтез мезопористого кремнезёма аэрогельного типа / Т. Ф. Кузнецова, С. И. Еременко // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76, № 3. С. 356–362.
168. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч ; под общей редакцией А. Т. Пилипенко. Изд. 5-е, доп., перераб. Киев : Наукова думка, 1987. С. 612.
169. Бобылёв, В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ : справочное пособие / В. Н. Бобылёв. Москва : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. 24 с.
170. Майоров, Д. В. Влияние поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на физико-химические свойства слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, полученных методом твердофазного синтеза / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова // Вопросы материаловедения. 2021. № 4 (108). С. 128–137. DOI:10.22349/1994-6716-2021-108-4-128-137.
171. Кузнецова, Т. Ф. Синтез и свойства пористого кремнезема, полученного темплатным методом / Т. Ф. Кузнецова, А. И. Ратько, С. И. Еременко // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 9. С. 1730–1734.

172. Синтез микро-мезопористого кремнезёма с использованием полиэтиленгликоля в качестве темплата / Т. Ф. Кузнецова, А. И. Ратько, С. И. Еременко, В. Г. Шкадрцова // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 4. С. 509–514.
173. Полимер-неорганические композиты-продукты матричной конденсации гидроксида титана (IV) в присутствии полиэтиленгликоля / И. Панисов, Е. Осада, Х. Окудзаки [и др.] // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. 35, № 1. С. 105–108.
174. Серцова, А. А. Влияние концентрации катионов металлов на образование структуры слоистых двойных гидроксидов / А. А. Серцова, М. Ю. Королева, Е. В. Юртов // Химическая технология. 2011. № 4. С. 232–236.
175. Копкова, Е. К. Получение и исследование структурно-поверхностных свойств двойных гидроксидов магния и алюминия, модифицированных полиэтиленгликолем / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров, Т. В. Кондратенко // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 6. С. 894–904. DOI:10.17308/sorpchrom.2021.21/3836.
176. Перлов, А. Г. Технологии очистки природных вод / А. Г. Перлов. Москва : АСВ, 2016. 600 с.
177. O'Shea, K. E. Advanced Oxidation for Water Treatment / K. E. O'Shea, D. D. Dionysiou // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. Vol. 3, No. 15. P. 2112–2113.
178. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment / Chee Yang Teh, Pretty Mori Budiman, Katrina Pui Yee Shak, Ta Yeong Wu // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55, No. 16. P. 4363–4389.
179. Surface Modification of Water Purification Membranes / D. J. Miller, D. R. Dreyer, Ch. W. Bielawski [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56, No. 17. P. 4662–4711.
180. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review / M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 323, Part A. P. 274–298.
181. Arami, M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent / M. Arami, N. Y. Limae, N. M. Mahmoodia // Chemical Engineering Journal. 2008. No. 139. P. 2–10.
182. Lee, S. M. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: an overview / S. M. Lee, D. Tiwar // Applied Clay Science. 2012. No. 59–60. P. 84–102.
183. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution / R. Considine, R. Denoyel, P. Pendleton [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. No. 179. P. 271–280.
184. Su, F. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes / F. Su, C. Lu, S. Hu // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. No. 353. P. 83–91.
185. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres / R. Hao, X. Xiao, X. X. Zuo [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2012. No. 209–210. P. 137–145.
186. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite / M. F. Hou, C. X. Ma, W. D. Zhang [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2011. No. 186. P. 1118–1123.

187. *Jafari, S.* Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles with different phases / S. Jafari, S. Aziziana, B. Jalehb // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. No. 384. P. 618–623.
188. Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide / S. L. Wang, R. J. Hseu, R. R. Chang [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. No. 277. P. 8–14.
189. *Sumari, S. M.* Adsorption of anionic amido black dye by layered double hydroxide ZnAlCO<sub>3</sub>-LDH / S. M. Sumari, Y. Yasin, Z. Hamzah // *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2009. No. 13. P. 120–128.
190. Thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide: sorption reversibility aspects / Y. Kim, W. Yang, P.K.T. Liu [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004. No. 43. P. 4559–4570.
191. *Palmer, S. J.* Use of Hydrotalcites from the Removal of Toxic Anions from Aqueous Solutions / S. J. Palmer, R. L. Frost // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49, No. 19. P. 8969–8976.
192. *Khajeh, M.* Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media) / M. Khajeh, S. Laurent, K. Dastafkan // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113, No. 10. P. 7728–7768.
193. *Vresten, S.* Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides / S. Vresten, A. Maes // *Applied Clay Science*. 2008. Vol. 38, No. 3–4. P. 237–248. DOI:10.1016/j.clay.2007.02.010.
194. *Rojas, R.* Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation : [Chapter: 2] / R. Rojas // *Hydroxides: Synthesis, types and applications*. 2012. P. 39–71.
195. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms / K. Yang, L. Yan, Y. Yang [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2014. No. 124. P. 36–42.
196. *Khedkar, S. V.* Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review / S. V. Khedkar, Sh. V. Pandey // *Scientific Reviews and Chemical Communications*. 2012. No. 2 (4). P. 580–584.
197. *Lagergren, S.* About the theory of so-called adsorption of soluble substances / S. Lagergren // *Kung Sven Vetén Hand*. 1898. Vol. 24 (1). P. 39–45.
198. *Ho, Y. S.* Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review / Y. S. Ho, J. C. Ng, G. McKay // *Separation and Purification Methods*. 2000. No. 29 (2). P. 189–232.
199. Sorption of metal cations on layered double hydroxides / X. Liang, Y. Zang, Y. Xu [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 433. P. 122–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.006>.
200. *Бойд, Г. Е.* Хроматографический метод разделения ионов / Г. Е. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. Москва : Химия, 1949. 333 с.
201. *Weber, Jr.* Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution / Jr. Weber, J. Morris, J. Sanit // *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963. No. 89. P. 31–38.
202. *Майоров, Д. В.* Равновесные и кинетические характеристики сорбции ионов Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) на слоистых двойных гидроксидах Mg-Al / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова // *Перспективные материалы*. 2022. № 9. С. 23–34. DOI:10.30791/1028-978X-2022-9-23-34.
203. Извлечение U (VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексацианоферрат (II)-ионами / Г. Н. Пшинко,

- Л. Н. Пузырная, Б. П. Яцик, А.А. Косорукова // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 526–530.
204. Двойной магний-алюминиевый гидроксид в качестве регенерируемого сорбента для некоторых анионов / О. В. Нагорный, М. М. Соколова, Т. Т. Томчук [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, № 4. С. 1139–1143.
205. Сорбция  $^{60}\text{Co}$  из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах различного состава / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, И. В. Климович // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 132–139.
206. Кулюхин, С. А. Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах с ионом  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  в межслоевом пространстве / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. А. Румер // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 60–63.
207. Кулюхин, С. А. Сорбция U (VI) на слоистых гидроксидах и оксидах Mg и Al с применением микроволнового излучения / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 4. С. 390–393.
208. Степанова, Л. И. Исследование закономерностей закрепления анионных комплексов платины на основных носителях типа слоистых гидроксидов : специальность 02.00.04 «Физическая химия» : автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук / Степанова Людмила Николаевна. Омск, 2014. 22 с.
209. Тананаев, И. В. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев. Москва : Наука, 1971. 320 с. [
210. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. Москва : Химия, 1976. 208 с.
211. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Рамзанов [и др.]. Москва : Металлургия, 1975. 352 с.
212. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, С. И. Карпов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. Вып. 5. 2014. Т. 14. С. 784–794.
213. Реагентная очистка цианосодержащих сточных вод // Квант минерал : [Проектирование и строительство очистных сооружений производственных сточных вод]. URL: <http://kvantmineral.com/stati/reagentnaya-ochistka-ciansoderzhshhix-stochnyx-vod-obezvrezhivanie-cianidov.html> (дата обращения: 19.03.2021).
214. Копкова, Е. К. Синтез и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия по отношению к цианидным комплексным ионам Fe (II, III) / Е. К. Копкова, Т. В. Кондратенко, Д. В. Майоров // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 9. С. 386–394. DOI:10.31044/1684-5811-2020-21-9-386-394.
215. Копкова, Е. К. Сорбция цианидных комплексных ионов Fe (II, III) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным методом твердофазного синтеза / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров, Т. В. Кондратенко // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 8. С. 345–354.
216. Химическая модификация слоистых двойных гидроксидов — новый путь к получению функциональных нанокompозитных материалов / А. В. Лукашин,

- С. В. Калинин, А. А. Вертегел [и др.] // Доклады Академии наук. 1999. Т. 369, № 6. С. 781–783.
217. *Муфтахов, И. А.* Очистка сточных вод кожевенного производства от ионов тяжёлых металлов / И. А. Муфтахов, М. Н. Ниязова, Д. Б. Ниязов // *Universum: химия и биология*. 2019. № 11 (65). С. 21–23.
218. Экологически чистый способ очистки от хромат-ионов сточных вод / О. В. Новоселецкая, Т. Н. Боковикова, Н. А. Артемьева, Л. А. Марченко // *Экология*. 2008. № 1. С. 41–44.
219. Очистка сточных вод роданидов // *Экология справочник* : [сайт]. 2021. URL: <https://ru-ecology.info/term/49637> (дата обращения: 18.11.2021).
220. *Копкова, Е. К.* Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия по отношению к комплексным гексатиоцианатным ионам Cr (III) / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров // *Химическая технология*. 2022. № 4. С. 152–161. DOI:10.31044/1684-5811-2022-23-4-152-161.



ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ  
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА ФИЦ КНЦ РАН

РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а



ISBN 978-5-91137-514-0



9 785911 375140