

Научная статья
УДК 54.057+54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Mg-Al ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I)

Елена Константиновна Копкова¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*

¹*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Аннотация

Синтезированы Mg-Al слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита. Исследованы сорбционные свойства синтезированного образца по отношению к ионам цветных металлов — Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I). Рассчитаны емкости адсорбционного монослоя образца Mg-Al слоистого гидроксида, составляющие 2,13, 2,21, 1,88 и 3,48 ммоль/г по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) соответственно. Показано, что процесс сорбции описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка и протекает в смешанно-диффузионном режиме.

Ключевые слова:

синтез, слоистые двойные гидроксиды, сточные воды, водоочистка, ионы Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I), сорбция

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Копкова, Е. К. Сорбционная способность слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 186–192. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034.

Original article

SORPTION CAPACITY OF Mg-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES WITH RESPECT TO Co (II), Cu (II), Sr (II) AND Cs (I) IONS

Elena K. Kopkova¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1,2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Abstract

Mg-Al layered double hydroxides with a hydrotalcite structure have been synthesized. The sorption properties of the synthesized sample with respect to non-ferrous metal ions — Co²⁺, Cu²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ are investigated. The capacities of the adsorption monolayer of the Mg-Al layered hydroxide sample were calculated, amounting to 2.13, 2.21, 1.88 and 3.48 mmol/g with respect to Co(II), Cu(II), Sr(II) and Cs(I) ions, respectively. It is shown that the sorption process is described by a pseudo-second-order kinetic model and proceeds in a mixed diffusion mode.

Keywords:

synthesis, layered double hydroxides, wastewater, water treatment, Co (II), Cu (II), Sr (II) and Cs (I) ions, sorption

Funding:

State task on the topic of research No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Копкова, Е. К. Sorption capacity of Mg-Al layered double hydroxides with respect to Co (II), Cu (II), Sr (II) and Cs (I) ions / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 186–192. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034.

Введение

Разработка новых методов удаления токсичных примесей и загрязняющих веществ из природных и сточных вод современных производств является актуальной и важной задачей [1, 2]. Одним из наиболее эффективных методов для достижения поставленных целей является сорбционный [3]. Он отличается относительной простотой аппаратного оформления и эксплуатации, высокой технологичностью и возможностью автоматизации, позволяет удалять загрязнения широкой природы до концентраций, не превышающих ПДК, при этом какие-либо вторичные загрязнения отсутствуют.

В качестве сорбентов обычно используются традиционные реагенты: активированный уголь, цеолиты, глины, силикагель, оксид алюминия, синтетические неорганические и органические ионообменные смолы и др. [4, 5].

Ранее было установлено, что слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются перспективными адсорбентами, обладающими высокой адсорбционной эффективностью [6, 7]. Они представляют собой класс природных и синтетических слоистых материалов состава $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^+[(anion^{n-})_{A/n}mH_2O]]$, где M^{2+} — 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.), $anion$ — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) [8, 9].

Авторами [10] было показано, что слоистый двойной гидроксид магния и алюминия в карбонатной форме (Mg-Al СДГ), полученный по разработанному в ИХТРЭМС КНЦ РАН способу [11], является эффективным сорбентом по отношению к комплексным ферроцианидным ионам $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Цель настоящих исследований — изучение сорбционных свойств этого образца Mg-Al СДГ по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I), из которых Co^{2+} и Cu^{2+} являются типичными загрязнителями, присутствующими в водах Мурманской обл. вследствие действия в регионе предприятий горно-металлургического комплекса (Кольская ГМК), а извлечение долгоживущих и высокотоксичных радионуклидов цезия и стронция — одна из наиболее актуальных задач при переработке жидких радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

Синтез СДГ осуществляли согласно запатентованной технологии [11], он протекал в соответствии с уравнением химической реакции:



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-e.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-600 в диапазоне углов 2θ от 6° до 70° с шагом $0,02^\circ$ и рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ($Cu_{K\alpha}$ -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 ВЖН.

Определение сорбционной емкости Mg-Al СДГ и констант адсорбционного равновесия относительно ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ проводили методом ограниченного объема раствора.

Расчет сорбционной емкости a_p осуществляли по уравнению

$$a_p = \frac{C_n - C_p}{m} V, \quad (1)$$

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

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра в координатах их линейных уравнений (уравнения 2 и 3, соответственно):

$$\ln a_p = \ln k_p + (1/n)C_p \quad (2)$$

$$\frac{C_p}{a_p} = \frac{1}{a_\infty \cdot k_p} + \frac{C_p}{a_\infty}, \quad (3)$$

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

Изучение кинетики сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ проводили на модельных растворах статическим методом. Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям химической кинетики псевдопервого (уравнение Лагергрена [12]) и псевдвторого (уравнение Хо и Маккея [13]) порядка и по уравнениям в координатах их линейных форм (уравнения 4 и 5 соответственно):

$$-\ln(a_p - a_t) = \ln a_p + k \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{a_t} = (k \cdot a_p^2)^{-1} + a_p^{-1} \cdot t, \quad (5)$$

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

Расчет сорбционной емкости (a_t) в момент времени t от начала процесса сорбции емкости образца Mg-Al СДГ осуществляли по уравнению

$$a_t = (C_n - C_t)V \cdot m^{-1}, \quad (6)$$

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

Результаты и обсуждение

По данным РФА, ДТА и химического анализа, полученный образец представлял собой слоистый гидроксид состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с хорошо выраженной структурой и удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) $43,82 \text{ м}^2/\text{г}$. Более подробно физико-химические свойства образца представлены в работе [14]. На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные по изучению равновесных характеристик образца Mg-Al СДГ.

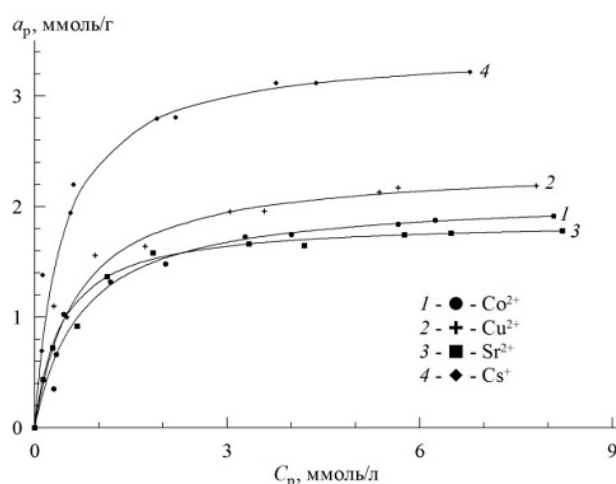


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ на образце Mg-Al СДГ

Емкость адсорбционного монослоя (a_∞) и константы адсорбционного равновесия (k_p) Mg-Al СДГ по отношению к ионам Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+

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

Обработка результатов экспериментов по линейным формам уравнений Фрейндлиха (4) и Ленгмюра (5) (рис. 2) показала, что коэффициенты детерминации R^2 для уравнений Ленгмюра, описывающих процесс сорбции, лежат в диапазоне 0,985–0,999, в то время как для уравнений Фрейндлиха — 0,780–0,914. Таким образом, уравнение Ленгмюра более точно описывает процессы сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ на синтезированном образце Mg-Al СДГ. Исходя

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

На рис. 3 представлены экспериментальные кинетические данные сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ на Mg-Al СДГ в координатах $t - a_t/a_p$, где a_p — равновесная концентрация.

Математическая обработка экспериментальных данных показала (рис. 4), что кинетическая модель псевдотворного порядка более точно описывает экспериментальные данные по сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Sr^{2+} на Mg-Al СДГ (коэффициент детерминации $R_1^2 = 0,967-0,989 < R_2^2 = 0,999$). Процесс сорбции Cs^+ адекватно описывается кинетической моделью и псевдопервого порядка, и псевдотворного порядка ($R_1^2 = 0,991 \approx R_2^2 = 0,999$).

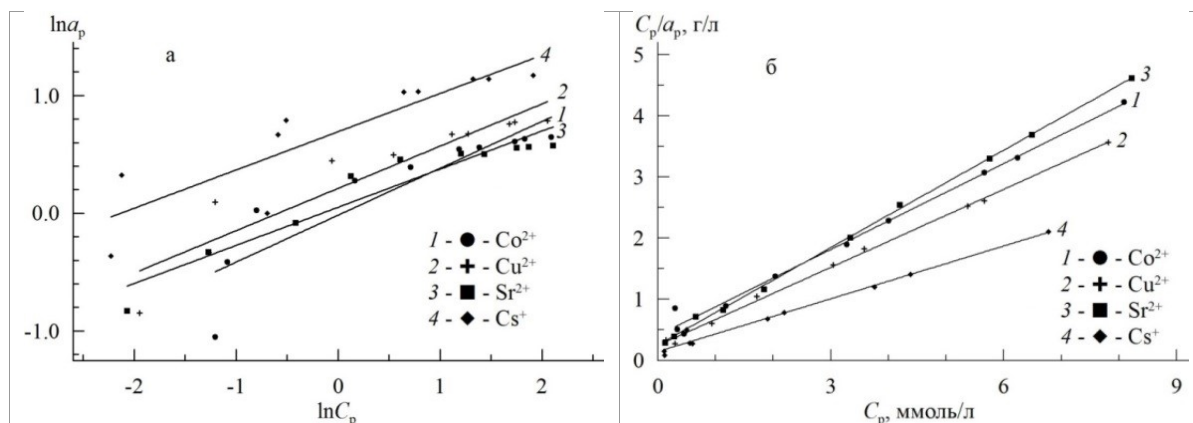


Рис. 2. Изотермы сорбции Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ ионов на Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

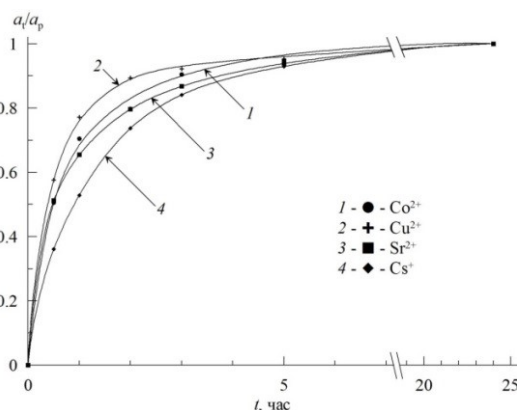


Рис. 3. Кинетические кривые процесса сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ из водного раствора образцами Mg-Al СДГ

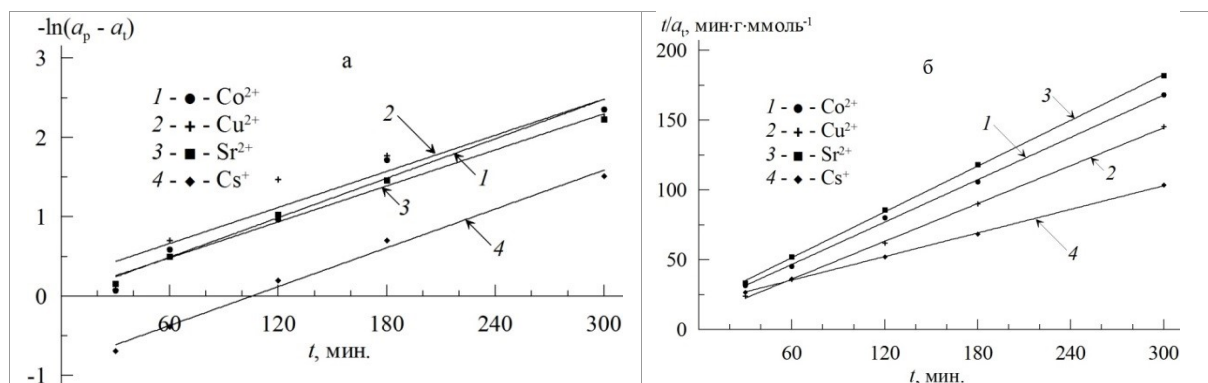


Рис. 4. Кинетические кривые уравнений псевдопервого (а) и псевдотворного (б) порядка в линейной форме

Для выявления лимитирующей стадии кинетики сорбционного процесса были использованы модели диффузионной кинетики Бойда [15] и Морриса — Вебера [16], предполагающие анализ полученных кинетических данных в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $F - t^{1/2}$ соответственно (рис. 5), где $F = a_t/a_p$. Значения коэффициентов детерминации (R^2) для внешне- и внутреннедиффузионных моделей (0,886–0,991 и 0,806–0,947 соответственно) свидетельствуют о том, 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.

Выводы

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

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

Процесс сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ протекает в смешанно-диффузионном режиме: в процесс сорбции вовлекается не только внешняя поверхность материала, но внутренняя поверхность зерен, обусловленная их пористостью.

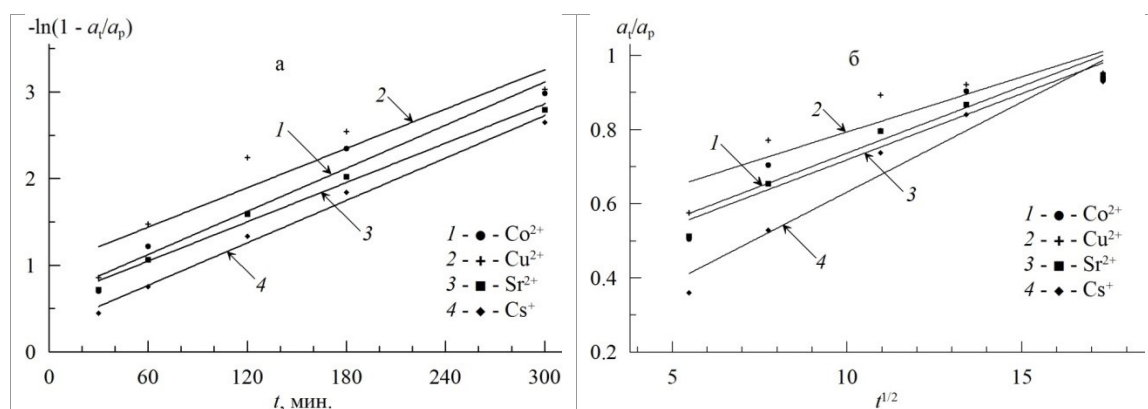


Рис. 5. Интегральные кинетические кривые сорбции Co^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} и Cs^+ на Mg-Al СДГ в координатах: а — $-\ln(1-F) - t$; б — $F - t^{1/2}$

Список источников

1. Перлов А. Г. Технологии очистки природных вод. М.: ACB, 2016. С. 600.
2. Recent Advancement of Coagulation — Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment / Teh C. Y. [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res., 2016. Vol. 55, No. 16. P. 4363–4389.
3. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution / R. Considine [et al.] // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2001. No. 179. P. 271–280.
4. Su F., Lu C., Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. No. 353, P. 83–91.
5. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres / R. Hao [et al.] // J. Hazard. Mater. 2012. No. 209–210. P. 137–145.
6. Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide / S. L. Wang [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. No. 277. P. 8–14. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.073
7. Thermal evolution of the structure of a Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide: sorption reversibility aspects / Y. Kim [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. No. 43. P. 4559–4570.
8. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
9. Layered double hydroxides: present and future / Edit.by V. Rives. N. Y.: Nova Publishers, 2001. 439 p.

10. Копкова Е. К., Майоров Д. В., Кондратенко Т. В. Сорбция цианидных комплексных ионов Fe (II, III) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным методом твердофазного синтеза // Химическая технология. 2021. № 8. С. 345–354. doi:10.31044/1684-5811-2021-22-8-345-354.
11. Патент № 2678007 Российская Федерация, МПК C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01). Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия: № 2017142488: заявл. 12.05.2017; опубл. 22.01.2019 / Матвеев В. А., Майоров Д. В. 7 с.
12. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances // Kung Sven Vetén Hand. 1898. Vol. 24:1. P. 39–45.
13. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Separation and Purification Methods. 2000. No. 29 (2). P. 189–232.
14. Gorbacheva T. T., Mayorov D. V., Fokina N. V. Layered Double Mg-Al Hydroxides to Dephosphate Municipal Effluents // Inorganic Materials: Appl. Res. 2021. Vol. 12, No. 5. P. 1257–1264. doi:10.1134/S2075113321050129.
15. Бойд Г. Е. Адамсон А. В., Майерс Л. С. Хроматографический метод разделения ионов. М.: Химия, 1949. 333 с.
16. Weber Jr. W. J., Morris J. C., Sanit J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution // J. Sanitary Engineering Division. 1963. Vol. 89. P. 31–38.

References

1. Perlov A. G. *Tehnologii ochistki prirodnyh vod* [Natural water purification technologies]. Moscow, ASV, 2016, 600 p.
2. Teh C. Y., Budiman P. M., Shak K. P. Y., Wu T. Y. Recent Advancement of Coagulation — Flocculation and its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, Vol. 55, No. 16, pp. 4363–4389.
3. Considine R., Denoyel R., Pendleton P., Schumann R., Wong S. H. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, No. 179, pp. 271–280.
4. Su F., Lu C., Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, No. 353, pp. 83–91.
5. Hao R., Xiao X., Zuo X. X., Nan J. M., Zhang W. D. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, No. 209–210, pp. 137–145.
6. Wang S. L., Hseu R. J., Chang R. R., Chiang P. N., Chen J. H., Tzou Y. M. Adsorption and thermal desorption of Cr (VI) on Li/Al layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, No. 277. pp. 8–14, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.073.
7. Kim Y., Yang W., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. T. Thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide: sorption reversibility aspects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, No. 43, pp. 4559–4570.
8. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, Vol. 11, pp. 173–301.
9. Layered double hydroxides: present and future. New York, Nova Publishers, 2001, 439 p.
10. Kopkova E. K., Mayorov D. V., Kondratenko T. V. Sorbciya cianidnyh kompleksnyh ionov Fe (II, III) iz vodnyh rastvorov sloistym dvojnym gidroksidom magniya i aljuminija, poluchennym metodom tverdofaznogo sinteza [Sorption of cyanide complex Fe (II, III) ions from aqueous solutions with layered double hydroxide of magnesium and aluminum obtained by solid-phase synthesis]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2021, No. 8, pp. 345–354, doi:10.31044/1684-5811-2021-22-8-345-354. (In Russ.)
11. Matveev V. A., Mayorov D. V. *Sposob polucheniya sloistogo gidroksida magniya i alyuminiya: Patent No. 2678007 Rossijskaya Federaciya, MPK C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01)* [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide: Patent No. 2678007 Russian Federation. MPK C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01)], No. 2017142488: yayavl. 12.05.2017; opubl. 22.01.2019, 7 p.
12. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, Vol. 24:1, pp. 39–45.
13. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Separation and Purification Methods, 2000, No. 29 (2), pp. 189–232.
14. Gorbacheva T. T., Mayorov D. V., Fokina N. V. Layered Double Mg-Al Hydroxides to Dephosphate Municipal Effluents. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, Vol. 12, No. 5. pp. 1257–1264. doi:10.1134/S2075113321050129.
15. Boyd G. E. Adamson A. V., Majers L. S. *Hromatograficheskij metod razdeleniya ionov* [Chromatographic method of ion separation]. Moscow, Chemistry, 1949, 333 p.
16. Weber Jr. W. J., Morris J. C., Sanit J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, Vol. 89, pp. 31–38.

Информация об авторах

Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. K. Kopkova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
D. V. Mayorov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.