

УДК 504.062.2:544.723:546.766

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

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ – ДЕСОРБЦИИ В СИСТЕМЕ Cr(VI) – КАЛЬЦИНИРОВАННЫЙ Zn/Al -ГИДРОТАЛЬКИТ

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

Исследованы процессы сорбции – десорбции Cr(VI) на модельных и природных водах кальцинированной формой Zn/Al-гидроталькита. Установлено, что по эффективности десорбции Cr(VI) из сорбента реагенты располагаются в ряду: (NaOH:Na₂CO₃) > NaOH > Na₂CO₃ ≥ H₂SO₄. Кальцинированный Zn/Al-гидроталькит предложен для концентрирования Cr(VI) и его спектрофотометрического определения в природных водах.

Ключевые слова: кальцинированный гидроталькит, сорбция – десорбция, хром (VI).

Введение. В водных растворах для хрома характерны две основные устойчивые степени окисления: Cr(III), доминирующими формами нахождения которого являются Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃ (в разбавленных растворах), Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺ (в концентрированных растворах) и Cr(VI) – H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, HCr₂O₇⁻ [1 – 4]. В окружающей среде Cr(VI), в отличие от Cr(III), имеет преимущественно антропогенное происхождение и оказывает на живые организмы общетоксическое, а также канцерогенное действия (1-й класс опасности), особенно на кожные покровы и дыхательную систему [5, 6]. Промышленное поступление Cr(VI) в сточные воды значительно превышает загрязнения, вызванные такими опасными токсикантами, как свинец, ртуть и кадмий. В связи с этим законодательство [7 – 9] ограничивает использование соединений Cr(VI).

Содержание Cr(III) и Cr(VI) в источниках питьевого водоснабжения строго регламентировано: ПДК Cr(VI) не должна превышать

© Л.Н. Пузырная, Б.П. Яцик, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, 2016

11 – 50, а Cr(III) – 251 – 500 мкг/дм³ (для воды 3-го класса качества) [10]. Современные инструментальные методы, такие, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, позволяют определять концентрацию только общего хрома (на уровне ≤ 1 мкг/дм³). Классическими же фотометрическими методами можно проводить прямое определение Cr(VI) в водных средах, но с невысокой чувствительностью (нижняя граница определения – 15 мкг/дм³ [11]). Значительное повышение точности нижнего порога определения Cr(VI) фотометрическими методами в водах возможно путем концентрирования этого токсиканта на сорбционных материалах [12].

В [13 – 15] для извлечения токсических металлов из водных сред предложены синтетические неорганические слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидроталькиты, которые представляют собой соединения переменного состава $[(Me^{2+})_{1-x}(Me^{3+})_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где Me^{2+} и Me^{3+} – катионы, A^{n-} – практически любой анион или анионный комплекс, n – валентность аниона, x – стехиометрический коэффициент, значения которого находятся в диапазоне $0 < x < 1$.

Преимуществами СДГ по сравнению с другими сорбционными материалами являются их высокая теоретическая емкость ионного обмена (≈ 3 мг-экв/г), легкость синтеза при низких температурах, универсальность химического состава, относительная химическая и термическая стабильность (особенно в сравнении с полимерными сорбентами), а также доступный процесс регенерации, простота использования при технологической эксплуатации [12, 16]. Термообработка СДГ при 350 – 500 °С приводит к образованию смешанного оксида, при гидратации которого наблюдается приобретение СДГ исходной его структуры, внедрение анионов из использованного раствора в межслоевое пространство гидроталькита и, вероятно, адсорбция на внешнюю поверхность образующегося гидроталькитоподобного минерала. Этими процессами определяются сорбционные свойства СДГ [17].

Цель данной работы – исследование процессов сорбции – десорбции Cr(VI) на кальцинированном Zn/Al-гидротальките для оценки прочности связывания указанного экотоксиканта с сорбентом, что позволит использовать его для концентрирования Cr(VI) при аналитическом определении в природных водах.

Методика эксперимента. Для приготовления водных растворов Cr(VI) использовали K_2CrO_4 ("х.ч."). В качестве десорбирующих реа-

гентов применяли водные растворы NaOH, Na₂CO₃ и H₂SO₄, которые готовили из соответствующих фиксаналов.

Исследования проводили с синтетическим неорганическим сорбентом – кальцинированным при 450°C Zn/Al-гидроталькитом (Zn₄Al₂O₇) с соотношением [Me^(II)]/[Me^(III)] в структуре бруситового слоя, равным 2, синтез и рентгенографические характеристики которого приведены в [18].

Для изучения процессов десорбции был получен хроматсодержащий образец кальцинированного Zn/Al-гидроталькита путем сорбции указанного токсиканта в статических условиях в течение одного часа при pH суспензии ≈ 5. Ранее нами установлено, что максимальные величины адсорбции Cr(VI) на кальцинированной форме СДГ достигаются из раствора с pH₀ ≤ 6. Хроматсодержащий образец высушивали при 60÷80°C, растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито для получения фракции < 0,25 мм. Содержание сорбированного Cr(VI) в полученном материале определяли по разности концентраций в исходном и равновесном растворах. Эта величина составила 1,25 мг Cr(VI)/г сорбента.

Сорбционно-десорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см³, навеска сорбента – 0,100–1,000 г), далее водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней концентрацию Cr(VI).

Процессы сорбции – десорбции Cr(VI) изучали также и в динамическом режиме со скоростью фильтрования 1 см³/мин. Концентрацию Cr(VI) определяли спектрофотометрически с использованием дифенилкарбазида в кислой среде на КФК-3-01 в видимой области спектра (λ = 546 нм) по методике [11]. Значения pH исходного раствора (pH₀) находили с помощью иономера И-160 М.

При исследовании сорбции в динамических условиях применяли природную воду из подземного источника, в которую дополнительно вводили 10 мг/дм³ Cr(VI), что позволяет надежно определять равновесную концентрацию (после очистки) изучаемого экотоксиканта. Состав исследуемой воды следующий:

	мг/дм ³
NO ₃ ⁻	10,0
Cl ⁻	29,1

F ⁻	0,33
HCO ₃ ⁻	463,6
SO ₄ ²⁻	50,4
K ⁺	1,33
Na ⁺	57,0
Ca ²⁺	94,2
Mg ²⁺	40,8
Cr _{общ.}	0,005
Минерализация.....	554

Величину сорбции Cr(VI) (a_s , мг/г), коэффициент очистки в динамических условиях ($K_{оч}$), величину остаточного содержания Cr(VI) в образцах (a/a_0 , %) и степень его десорбции (СД, %) рассчитывали в виде

$$a_s = (C_0 - C_p) \frac{V}{m}; \quad K_{оч} = \frac{C_0}{C_p};$$

$$a/a_0 = \left(1 - \frac{C_p \cdot V}{m \cdot a_0}\right) \cdot 100; \quad СД = 100 - a/a_0, \quad ;;$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации Cr(VI), мг/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г; a_0 и a – содержание Cr(VI) в образце соответственно исходное и после десорбции, мг/г.

Результаты и их обсуждение. *Влияние природы реагентов на десорбцию Cr(VI).* Исследовано влияние различных концентраций растворов на десорбцию Cr(VI) в статических условиях из модельного хроматсодержащего образца кальцинированного Zn/Al-гидроталькита (табл. 1). Как видно, при концентрации 0,05 М всех исследуемых реагентов достигается достаточное вымывание Cr(VI) с поверхности образца. Наиболее полно хромат-ион десорбируется водным раствором 0,1 М NaOH и смесью 0,1 М растворов Na₂CO₃ и NaOH при соотношении 1:1 (степень десорбции составляет ~ 80%). Использование Na₂CO₃ в десорбирующих растворах позволяет не только извлекать Cr(VI), но и регенерировать структуру кальцинированного Zn/Al-гидроталькита до исходной карбонатной формы. Следует отметить, что использование указанных водных растворов NaOH, а также H₂SO₄ с концентрациями соответственно $\geq 0,2$

и 0,05 М (в качестве десорбирующих реагентов) в статических условиях вызывает со временем частичное и даже полное растворение сорбента.

Таблица 1. Зависимость остаточного содержания Cr(VI) на кальцинированном Zn/Al-гидротальките от концентрации десорбирующих реагентов

Реагент	Концентрация, М	a/a_0 , %
NaOH	0,01	27,0
	0,05	24,4
	0,1	19,7
Na ₂ CO ₃	0,01	29,8
	0,05	27,6
	0,1	24,6
NaOH:Na ₂ CO ₃	0,05:0,05	19,6
	0,02:0,08	24,4
	0,01:0,09	27,0

Примечание. $a_0 = 1,25$ мг Cr(VI)/г; $V = 50$ см³; $m_{\text{сорб}} = 0,100$ г

На рис. 1 показано влияние объема десорбирующих растворов на степень вымывания Cr(VI) из исследуемого сорбента. Максимальное количество Cr(VI) десорбируется при пропускании через хроматографическую колонку уже первых 10 см³ растворов, что свидетельствует о быстром ионном обмене между хромат-ионами, находящимися в межслоевом пространстве сорбента и на его внешней поверхности, и OH⁻, CO₃²⁻ и SO₄²⁻-анионами реагентов. Наиболее эффективным десорбирующим реагентом для Cr(VI) оказался 0,1 М NaOH (83,8% исследуемого экотоксиканта вымывается после пропускания 40 см³), а также смеси 0,1 М растворов Na₂CO₃ и NaOH с соотношением 1:1 (93,8%). Таким образом, по эффективности вымывания Cr(VI) из кальцинированного Zn/Al-гидроталькита в динамических условиях десорбирующие реагенты с суммарной концентрацией 0,1 М можно расположить в ряд: (NaOH:Na₂CO₃) > NaOH > Na₂CO₃ ≥ H₂SO₄.

На рис. 2 представлены данные по влиянию продолжительности вымывания Cr(VI) из хроматсодержащего образца 0,1 М водным раствором Na₂CO₃ и NaOH (1:1) на степень десорбции указанного токсиканта. Как видно, высокая степень вымывания Cr(VI) достигается уже через 0,5 ч контакта десорбирующего реагента с кальцинированным

Zn/Al-гидроталькитом и с увеличением продолжительности процесса (до 24 ч) ее значение практически не изменяется.

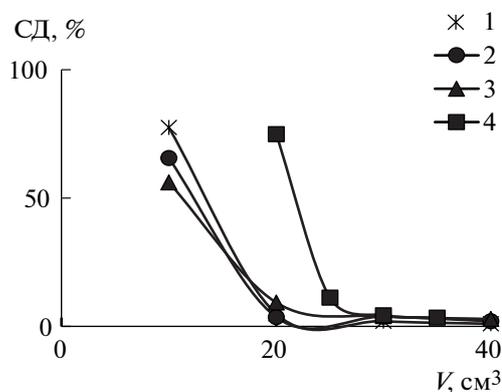


Рис. 1. Влияние объема 0,1 М десорбирующих реагентов на степень вымывания Cr(VI) из кальцинированного Zn/Al-гидроталькита: 1 – NaOH, 2 – Na₂CO₃, 3 – H₂SO₄, 4 – NaOH : Na₂CO₃ (1:1). $m_{\text{сорб}} = 0,500$ г.

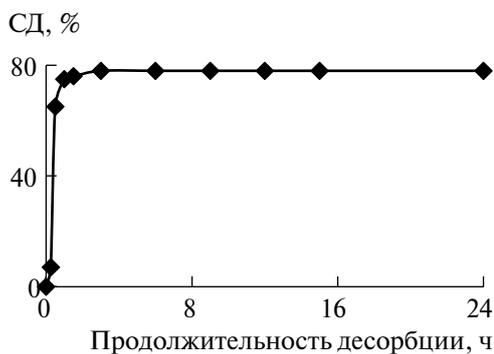


Рис. 2. Зависимость степени десорбции Cr(VI) из кальцинированного Zn/Al-гидроталькита от продолжительности десорбции раствором 0,1 М NaOH совместно с Na₂CO₃ (1:1). $m_{\text{сорб}} = 0,100$ г; $V_{\text{p-ра}} = 50$ см³.

Очистка природной воды от Cr(VI). Кальцинированный Zn/Al-гидроталькит использовали для извлечения в динамических условиях Cr(VI) из природной воды, состав которой приведен выше, с дополнительным введением 10 мг/дм³ указанного экотоксиканта (рис. 3).

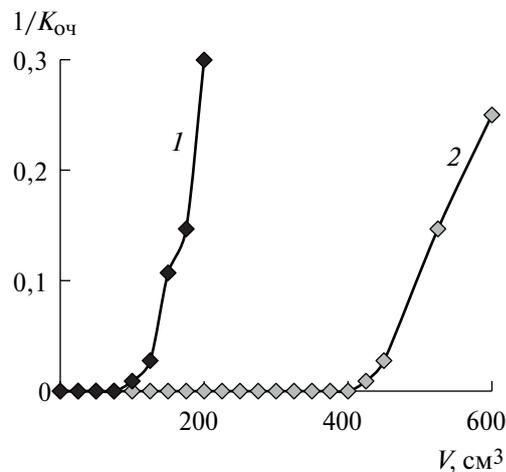


Рис. 3. Исходные кривые сорбции Cr(VI) в динамических условиях кальцинированным Zn/Al-гидроталькитом с исходной концентрацией Cr(VI) 10 мг/дм³. $m = 1,000$ г; pH_0 6,1 (1) и 3 (2).

Следует отметить, что извлечение Cr(VI) из исследуемой воды при pH_0 6,1 недостаточно эффективно. Однако при подкислении ее перед очисткой до pH_0 3 (для уменьшения конкурирующего влияния OH^- и CO_3^{2-}) достигаются высокие значения коэффициентов очистки Cr(VI). Ниже ПДК ($1/K_{оч} = 0,005$) при начальной концентрации 10 мг/дм³ и скорости фильтрования 1 см³/мин очищается 400 см³ воды, а при pH_0 6,1 — только 100 см³.

Концентрирование Cr(VI) из водных сред. Получена изотерма сорбции Cr(VI) на кальцинированном Zn/Al-гидротальките в области низких концентраций исследуемого иона металла (рис. 4). При исходной концентрации Cr(VI) 5 – 20 мг/дм³ происходит практически полное поглощение хромат-иона сорбентом вследствие ионного обмена в межслоевом пространстве. В дальнейшем, с ростом исходной концентрации Cr(VI) ≥ 40 мг/дм³, в растворе наблюдается замедление сорбции, по-видимому, за счет повышения количества образующихся бихромат-анионов. Обработка изотермы в соответствии с уравнением Ленгмюра показала, что последнее удовлетворительно описывает экспериментальные данные практически во всей области изотермы. Предельное насыщение (a_∞) для кальцинированного Zn/Al-гидроталькита составляет 120,5 мг/г, коэффициент корреляции (R) достаточно высок — 0,9969.

Учитывая заметную сорбционную способность кальцинированного Zn/Al-гидроталькита, исследована возможность его применения

для предварительного концентрирования Cr(VI) из поверхностных и подземных вод с низкой концентрацией (1 – 10 мкг/дм³).

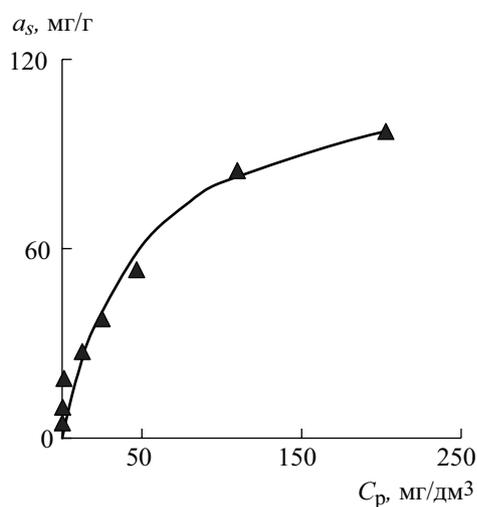


Рис. 4. Изотерма сорбции Cr(VI) на кальцинированном Zn/Al-гидротальките. pH_0 5; $V_{p-ра} = 50$ см³; $m_{сорб} = 0,050$ г. Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – рассчитанные по уравнению Ленгмюра.

Использование для синтеза изучаемого сорбента достаточно дешевых компонентов – солей цинка и алюминия позволяет проводить не только вымывание Cr(VI), но даже полное растворение серной кислотой хроматсодержащего образца. Составляющие кальцинированного Zn/Al-гидроталькита и другие элементы, присутствующие в воде, не мешают фотометрическому определению Cr(VI) по методике [11].

В табл. 2 представлены результаты определения Cr(VI) с разным уровнем концентраций на фоне модельной питьевой воды [19], водопроводной, подземных источников и поверхностной воды р. Десны. С использованием предложенного сорбента для концентрирования Cr(VI) можно определять его в природной воде на уровне 1 мкг/дм³ (масса сорбента – 0,500 г, объем пробы воды – 0,5 дм³, полное растворение хроматсодержащего образца при помощи 0,1 М H₂SO₄ с общим объемом 20 см³), тогда как без концентрирования определить спектрофотометрическим методом содержание исследуемого иона металла на таком уровне концентраций не представляется возможным. Полученные результаты определения Cr(VI) в образцах подземной воды и воды р. Десны с концентрированием на кальцинированном Zn/

Al-гидроталькит сопоставимы с данными элементного анализа на ICP-MS [20].

Таблица 2. Фотометрическое определение Cr(VI) в модельной и природной водах с использованием метода добавок ($n = 5$; $P = 0,95$)

Вода	Введено	Найдено	Объем пробы для концентрирования	S_r
	мкг/дм ³		дм ³	
Модельная	1,8	1,7±0,03	6,0	0,02
То же	7,0	7,1±0,29	2,0	0,01
"	10,0	10,1±0,30	0,5	0,02
Подземная	—	1,8±0,11	5,0	0,05
То же*	—	1,93	Без концентрирования	—
Водопроводная	1,0	0,9±0,08	5,0	0,09
То же	2,5	2,6±0,03	1,0	0,01
р. Десна	—	2,2±0,09	5	0,03
То же	1,0	3,2±0,15	5	0,04
То же*	—	2,31	Без концентрирования	—

*Результаты получены методом ICP-MS на спектрометре ICP-QMS Agilent 7500 CE; градуировочные растворы приготовлены из международного стандартного образца (MCO) 2.74473.0100 "ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®".

Выводы. Рассмотрены особенности десорбции Cr(VI) из хроматсодержащих образцов кальцинированного при 450°C Zn/Al-гидроталькита. Среди изученных реагентов для извлечения Cr(VI) наиболее целесообразно применение 0,1 М водных растворов NaOH (степень десорбции составляет 83,8%), а также смеси 0,1 М растворов Na₂CO₃ и NaOH при соотношении 1:1 (93,8%). Высокие значения коэффициентов очистки природной воды в динамических условиях и использование для синтеза сорбента достаточно дешевых компонентов — солей цинка и алюминия позволяют проводить очистку (доочистку) природных вод больших объемов, а также концентрировать Cr(VI) с последующим его селективным аналитическим определением.

Работа содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту Ф61/102 – 2015.

Резюме. Досліджено процеси сорбції – десорбції Cr(VI) у модельних та природних водах на кальцинованій формі Zn/Al-гідроталькиту. Встановлено, що за ефективністю десорбції Cr(VI) з досліджуваного сорбенту реагенти розташовуються в ряд: $(\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3) > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$. Zn/Al-гідроталькіт запропоновано для концентрування Cr(VI) та подальшого його спектрофотометричного визначення в природних водах.

L.N. Puzyrnaya, B.P. Yatsik, G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov

SORPTION – DESORPTION PROCESSES IN THE SYSTEM OF Cr(VI)–CALCINED Zn/Al-HYDROTALCITE

Summary

The processes of sorption – desorption of Cr(VI) in model and natural waters of calcined Zn/Al-hydrotalcite investigated. It has been established that efficiency of desorption Cr (VI) with the sorbent reagent can be arranged in series: $(\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3) > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{H}_2\text{SO}_4$. Proposed concentration Cr(VI) on calcined Zn/Al-hydrotalcite and its further spectrophotometric determination in natural waters.

Список использованной литературы

- [1] *Hsu L.C., Wang S.L., Tzou Y.M. et al. // J. Hazard. Materials. – 2007. – 142. – P. 242 – 249.*
- [2] *Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 269 с.*
- [3] *Лаврухина А.Н., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 218 с.*
- [4] *Mohan D., Pittman Jr. C.U. // J. Hazard. Materials. – 2006. – В 137. – P. 762 – 811.*
- [5] *Wetterhahn K.E., Hamilton J.W. // Sci. Total Environ. – 1989. – 86. – P. 119 – 129.*

- [6] *Li Chen T., Wise S.S., Holmes A. et al // Comp. Biochem. Physiol. – P. C: Toxicol. and Pharmacol. – 2009. – 150. – P. 487 – 494.*
- [7] *Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official J. Eur. Union. – 2002. – L 37. – P. 19 – 23.*
- [8] *Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) // Ibid. – 2011. – L 174. – P. 88 – 110.*
- [9] *Технічний регламент обмеження використання деяких небезпечних речовин в електричному та електронному обладнанні // Офіц. вісн. України. – 2008. – № 94. – С. 13.*
- [10] *ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.*
- [11] *Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир. – 1971. – 547 с.*
- [12] *Kaneko S., Ogawa M. // Appl. Clay Sci. – 2013. – 75/76. – P. 109 – 113.*
- [13] *Romanova I.V., Lozovsky A.V., Strelko V.V // J. Water Chem. and Technol. – 2005. – 27, N 4. – С. 1 – 5.*
- [14] *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. – 1991. – 11. – P. 173 – 301.*
- [15] *Miyata S. // Clays Clay Miner. – 1980. – 28, N 1. – P. 50 – 56.*
- [16] *Park M., Chei C.L., Seo Y.J. et al. // Appl. Clay Sci. – 2007. – 37, N 1/2. – P. 143 – 148.*
- [17] *Бутенко Э.О., Кравченко В.С., Громилов С.А. и др. // Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту. – 2009. – № 19. – С. 301 – 306.*
- [18] *Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzurnaia L.N., Goncharuk V.V // Radiochem. 2011. – 53, N 3. – P. 303 – 307.*
- [19] *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Луковская Н.М. // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 5. – С. 807 – 810.*
- [20] *ISO 17294-2 : 2003. Water quality – Application of inductively coupled plasmas mass-spectrometry (ICP-MS). Pt. 2: Determination of 62 elements.*

Поступила в редакцию 28.03.2015 г.