

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ГИДРОТАЛЬКИТА**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия  
очной формы обучения, группы 11001740  
Пискаревой Виктории Александровны

Научный руководитель  
к.х.н. Рыльцова И.Г.

Рецензент  
к.т.н., доцент  
Нелюбова В.В.

БЕЛГОРОД 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	5
1.1 Общие сведения о структуре СДГ .....	5
1.2 Методы получения СДГ .....	7
1.3 Области применения СДГ .....	9
1.4 Сорбционные и ионообменные свойства .....	13
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	21
2.1 Методика синтеза .....	21
2.3 Термическая обработка .....	21
2.4 Рентгенофазовый анализ .....	22
2.5 Инфракрасная спектроскопия.....	22
2.6 Изучение сорбционной способности слоистыми двойными гидроксидами и продуктами их термической деструкции.....	22
2.7 Фотометрическое определение содержания конго красного .....	23
2.8 Методика регенерации образцов после сорбции.....	26
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	27
ВЫВОДЫ.....	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	64

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности в последние годы привело к росту негативного воздействия на окружающую среду. Так, например, многие отрасли, такие как текстильная промышленность, используют красители для окрашивания продукции и, таким образом, производят сточные воды, содержащие органические загрязнители. Выброс большого количества красителей влияет на физические и химические свойства окружающей среды. Чаще всего красителями загрязняются водные ресурсы. При этом происходят значительные изменения в характеристиках вод, особенно в цвете, рН и ХПК (химическая потребность в кислороде). Красители могут нанести серьезный вред человеку (нарушение функции почек, репродуктивной системы, печени, мозга и центральной нервной системы) и могут быть классифицированы как канцерогенные. Общепринятыми при очистке воды от загрязнителей различной природы являются биологические, химические и физические методы. Из-за своей сложной ароматической структуры большинство этих соединений обладают высокой устойчивостью к разрушению химическими, физическими и биологическими методами. Одним из наиболее распространённых и изучаемых методов очистки воды является сорбционная очистка. В качестве сорбентов часто применяются активированные угли, полученные с использованием различных источников, углеродные нанотрубки. Однако, применение активированных углей и углеродных нанотрубок имеет ряд недостатков, таких как высокая стоимость, токсичность отработанного сорбента, что в результате увеличивает стоимость утилизации, проблемы с регенерацией и т.д.

Таким образом поиск новых сорбционных материалов и расширение областей их практического применения является актуальной задачей. В последнее десятилетия привлекает повышенный интерес применение слоистых двойных гидроксидов (СДГ), также называемых

гидроталькитоподобными соединениями или анионными глинами, в процессах сорбционной очистки сточных вод. Данным материалам уделяется все больше внимания из-за специфических свойств, таких как высокая анионообменная и сорбционная емкость, кислотнo-щелочная буферная емкость, способность к восстановлению структуры продуктами их обжига и широкие возможности целенаправленной модификации для получения материалов с заданными свойствами.

Целью данного исследования является изучение сорбционной способности слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и продуктов их термической деструкции по отношению к анионным красителям.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Синтез слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита различных составов.
2. Изучение поведения синтезированных материалов при термической обработке
3. Изучение кинетики сорбции модельного сорбата (конго красного) на СДГ и продуктах их термической деструкции
4. Построение изотерм сорбции анионного красителя конго красного на СДГ и продуктах их термической деструкции.
5. Оценка возможности регенерации сорбентов, полученных на основе СДГ

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Общие сведения о структуре СДГ

Базовая структура слоев СДГ основана на структуре брусита  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ . В структуре брусита катионы магния расположены в центре октаэдров, а гидроксильные группы расположены в их вершинах. Эти октаэдры имеют общие края, образуя нейтральные плоские слои, которые удерживаются вместе водородными связями (рис. 1.1 [1]).

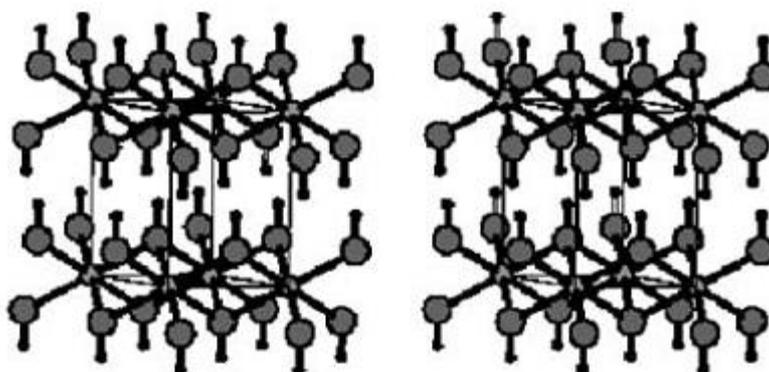


Рис. 1.1. Стереорафическая проекция брусита [1]

Структура СДГ может быть рассмотрена как результат изоморфного замещения фракции двухвалентных катионов в решетке брусита трехвалентными катионами в результате чего металлгидроксидные слои приобретают положительный заряд, который уравнивается интеркалированными между слоями анионами. В межслоевом пространстве, как правило, присутствуют молекулы воды, которые участвуют в стабилизации структуры. Варьирование катионного состава и соотношения двух- и трехвалентных катионов, а также природы межслойных ионов приводит к большому разнообразию материалов. Общая формула СДГ может быть представлена следующим образом:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2](A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  - различные катионы двух- и трёхвалентных металлов [2],  $A^{n-}$  - неорганические или органические анионы [3]. Встречаются работы, в

которых в состав СДГ входят катионы металлов со степенью окисления 1+ [4] и 4+ [5, 6].

Неорганические слои СДГ могут быть сложены в соответствии с двумя различными симметриями, приводя к ромбоэдрическим или гексагональной элементарным ячейкам гексагональной системы. Большинство из синтетических СДГ относятся к гексагональной системе. Кристаллическая решетка СДГ со структурой гидроталькита характеризуется параметром  $a=d(010)$ , величина которого равна расстоянию между соседними катионами в бруситоподобном слое и параметром  $c=3 \cdot d(003)$ , где величина  $d(003)$  равна высоте одного бруситоподобного слоя плюс одного промежуточного слоя (рис. 1.2).

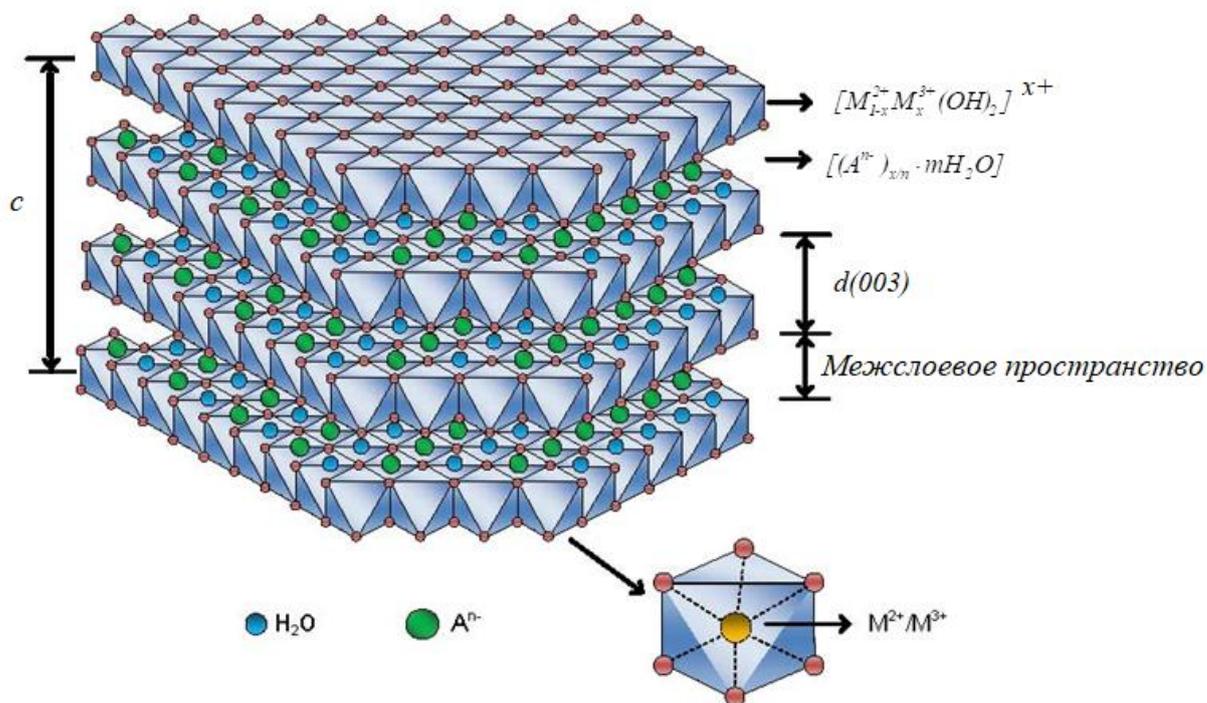


Рис. 1.2. Строение СДГ [7]

В межслоевом пространстве СДГ находятся ионообменные группировки (рис.1.2.), благодаря которым данные соединения обладают свойствами, которые обеспечивают им широкий спектр применения.

## 1.2 Методы получения СДГ

Существует множество методов синтеза гидроталькитоподобных соединений. Остановимся немного на некоторых из них. Наиболее часто используемым методом синтеза СДГ является метод соосаждения из растворов солей металлов раствором-осадителем [8, 9, 10]. Данный метод позволяет варьировать как катионный, так и анионный состав синтезируемого материала.

Если нет возможности получить СДГ заданного анионного состава методом прямого соосаждения, то возможно проведение синтеза методом ионного обмена. Зачастую СДГ затруднительно интеркалировать крупными органическими анионами. Так, например, интеркалировать Zn-Al СДГ диклофенаком в процессе соосаждения авторам работы [10] не удалось, поскольку он дает постороннюю фазу. Однако применение метода ионного обмена позволило получить наноккомпозит диклафенак–СДГ.

Такой способ синтеза как соосаждение при высоком пересыщении упоминается в статье [11]. Суть метода заключается в том, что приготовленные пересыщенные растворы необходимых металлов незамедлительно помещают в раствор-осадитель, в состав которого в данной работе, входят гидрокарбонат натрия и гидроксид натрия. Недостатком метода являются наличие посторонних фаз в полученном образце, а также недостаточная кристалличность продуктов, данный факт объясняется тем, что скорость образования зародышей кристаллов превосходит скорость роста кристаллов [12].

Существует золь-гель метод синтеза СДГ. Данный метод предполагает использование алкоксидов, что позволяет получать образцы высокой однородности, а также снизить диапазон температур, для формирования фаз оксидов, при этом происходит удержание летучих компонентов и сохраняется стехиометрия. Пример использования данного метода синтеза

имеется в работе [13]. Оксиды слоистых двойных гидроксидов, синтезированных данным методом, прокаленные при 450 °С имеют высокие значения удельной поверхности (110–120 м<sup>2</sup>/г), что дает данным материалам хорошие перспективы для использования в каталитических реакциях [14].

Далее рассмотрим метод ионного наслаивания. Лобинский [15] с помощью данного метода провел синтез СДГ цинка и кобальта с использованием раствора ацетата кобальта и раствора смеси NaClO и ZnCl<sub>2</sub>. Как следует из данных СЭМ, в результате такого синтеза на поверхности образуется нанослой, который состоит из 2D нанокристаллов.

Перспективным методом синтеза СДГ является механохимический. Хуснутдинов В.Р. и др. утверждают, что [16] метод является более совершенным по отношению к методу соосаждения, т.к. в данном случае используются меньшие объемы растворов, облегчен метод фильтрации, более того, возможно контролирование монодисперсности и размера частиц. В данном методе образцы растираются в специальных реакторах. Для повышения кристалличности образцы подвергаются гидротермальной и гидрохимической обработке, на данном этапе завершаются химические процессы. Таким образом авторы синтезировали Mg/Al-СДГ в различных анионных формах.

Разработан механогидротермальный метод синтеза двойного гидроксида MgAl-NO<sub>3</sub> из MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub> в качестве исходных материалов. Способ является предпочтительным с точки зрения низкой температуры реакции и короткого времени реакции по сравнению с обычным гидротермальным способом, и целевые продукты имеют высокую кристалличность, хорошую дисперсию и правильную форму по сравнению с обычным механохимическим способом [17].

### 1.3 Области применения СДГ

СДГ обладают рядом уникальных свойств, обуславливающих значительный диапазон их потенциального применения. Так, СДГ характеризуются высокими значениями удельной поверхности, ярко выраженными основными свойствами, термостабильностью частиц, получаемых при восстановлении. Все вышеперечисленное позволяет использовать СДГ в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов.

Важным аспектом применения СДГ в качестве прекурсоров катализаторов является то, что термическая обработка СДГ приводит к их трансформации в высокодисперсную смесь соответствующих оксидов с достаточно однородным распределением активных центров на поверхности. Работа [18] посвящена изучению процесса терморазложения Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al-СДГ, синтезированных методом соосаждения. Определены несколько стадий данного процесса: 1) дегидратация, 2) дегидроксилирование, 3) декарбонизация.

Уникальным свойством продуктов термической деструкции СДГ является способность к восстановлению слоистой структуры при контакте с водой или водными растворами, содержащими анионы различной природы, т.е. они обладают «эффектом памяти» [7]. Благодаря чему СДГ после термической обработки могут использоваться для удаления различных токсичных анионов из воды [19], для интеркалирования анионов больших размеров [20], что открывает дополнительные возможности для целенаправленного регулирования свойств материалов на основе СДГ.

Слоистые двойные гидроксиды или их производные, смешанные оксиды, обладают выраженными кислотно-основными свойствами, полезными для катализа, но они приводят к тому, что агломерация вызывает слабую доступность к активным центрам. При термической обработке катализаторов в жидкой фазе происходит интеркаляция молекул

растворителя или субстрата во внутреннее пространство слоистых двойных гидроксидов, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния, а, следовательно, к увеличению доступности активных центров во внутреннем пространстве и повышению скорости каталитической реакции. Термическая обработка слоистых двойных гидроксидов позволяет варьировать ситовые свойства данных катализаторов в широком диапазоне. Однако значительно более сильное влияние оказывают на размеры внутреннего пространства СДГ межслоевые анионы.

Автор статьи [21] показала влияние температурной обработки на различные свойства СДГ. Согласно данным, представленным авторами максимальное количество основных центров наблюдается кальцинированного при 450 °С СДГ. При термической обработке слоистых двойных гидроксидов происходит переход Брэнстедовских основных центров в Льюисовские по схеме на рис. 1.3.

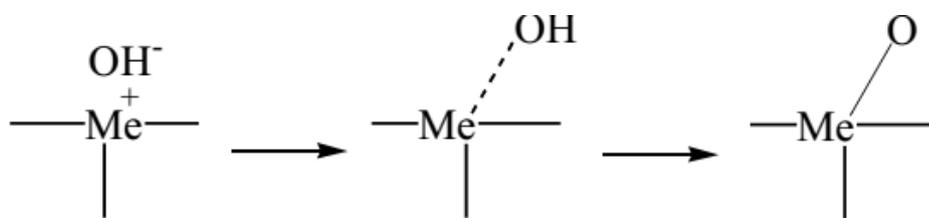


Рис. 1.3. Схема перехода Брэнстедовских основных центров в Льюисовские [21]

Катализаторы полученные на основе СДГ используются в реакциях окисления и реформинга метана в синтез-газ [1], в реакциях дегидрирования легких алканов [4], в основном катализе и других каталитических процессах [21]. В работе [2] продемонстрирована возможность нанесения «безлигандного» палладия на СДГ для повышения активности в реакциях кросс-сочетания в водных средах. Доказано, что такие СДГ могут

выдерживать до 10 циклов использования без видимой потери активности. Схема синтеза представлена на рис 1.4.

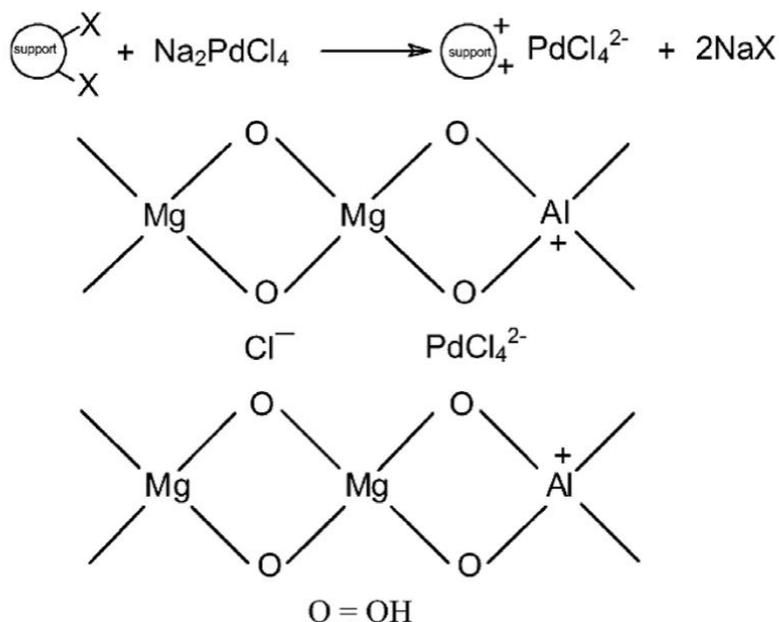


Рис. 1.4. Схема синтеза композита Pd (II)/Mg<sub>3</sub>Al(OH)<sub>8</sub>Cl [2]

СДГ нашли применение в биомедицине и фармацевтике [22] как адсорбенты, носители лекарственных препаратов [2] и для получения нанокompозитов [23].

В последнее время появляются работы, связанные с использованием гидротальцитов как химических сенсоров, коррозионно-устойчивых покрытий, компонентов в оптическом и магнитном оборудовании [24].

Возможность использования наночастиц слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве антифрикционных и противоизносных добавок в смазочных композициях, на примере Zn–Cr–NO<sub>3</sub> СДГ, представлена в работе [25].

Перспективное применение СДГ в качестве полимерных наполнителей можно увидеть в статье [26], в ней слоистые двойные гидроксиды используются в качестве замедлителей горения для термопластичных

полимерных материалов. Особенность структуры таких соединений позволяет на их основе создавать полимерные нанокомпозиты. Для создания композиционных полимерных наноматериалов на основе слоистых двойных гидроксидов различного состава, с улучшенным огне- и термостойкими характеристиками необходимо создать СДГ с большим межслоевым пространством. Входящие в состав СДГ катионы и вода придают данным материалам огнезащитные свойства, что позволяет сделать возможным применение СДГ в качестве дымоподавителей. В работе [27] MgAl-СДГ синтезирован с целью использования его замедлителем горения для пластифицированного ПВХ. Протяженность слоев в таких системах варьируется от нескольких сотен до тысяч нанометров, толщина составляет несколько десятков нанометров. Известно, использование природных слоистых соединений, таких как каолин, монтмориллонит, гекторит и др. для повышения механических, термоокислительных и огнестойких свойств ПВХ-пластиката [3]. Модифицирование СДГ анионами ПАВ решает проблему равномерного распределения и смешивания неорганических антипиренов [7] (рис. 1.5.).

Разработка наноматериалов для применения в качестве наполнителя полиуретанов является перспективным направлением исследований, поскольку эти композиты могут быть использованы как покрытия для железобетонных конструкций. При изучении физико-механических свойства органо-неорганических композитов на основе полиуретана, силиката натрия и цинк-алюминиевых СДГ установлено, что введенные Zn-Al СДГ играют роль модификатора- наполнителя [28]. Рентгенографические исследования показали, что при введении модификатора формируется однородная аморфная система.

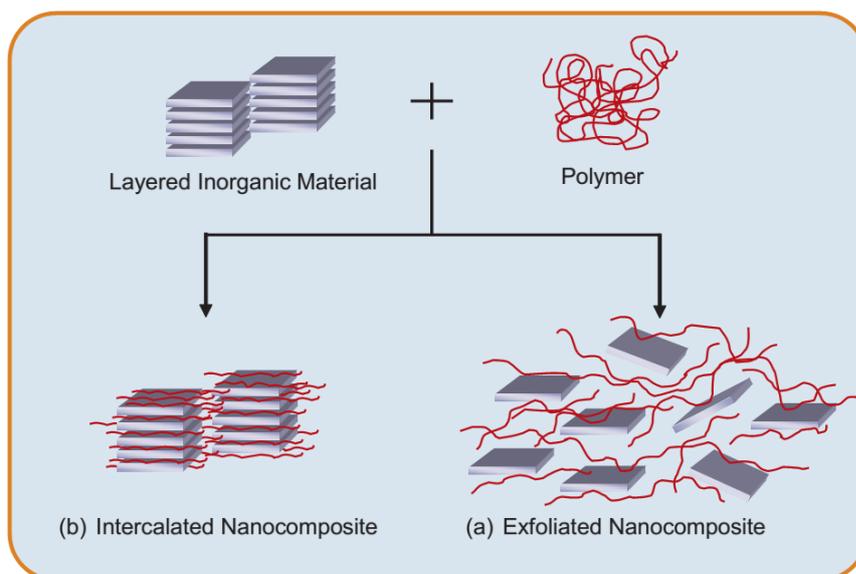


Рис.1.5. Схематическое изображение различных типов композитов, полученных в результате взаимодействия между слоистыми соединениями и полимерами: а) интеркалированный нанокompозит; (б) Отслаивающийся нанокompозит [7]

#### 1.4 Сорбционные и ионообменные свойства

В последнее время возросло число публикаций, посвященных изучению сорбции слоистыми двойными гидроксидами органических и неорганических анионов, катионов тяжелых металлов, и даже органических соединений в молекулярной форме из растворов. Интерес в этой области обусловлен не только возможностью применения сорбционного процесса как метода очистки питьевых, промышленных и сточных вод от загрязнителей различной природы, но и для направленного модифицирования СДГ с целью получения материалов с заданными свойствами.

Наиболее очевидной является способность СДГ поглощать анионы из водных растворов. Основная часть работ посвящена изучению сорбционных и ионообменных свойств Mg-Al СДГ. В работе [29] изучены анионообменная

способность синтетических Mg-Al слоистых двойных гидроксидов, содержащих в межслоевом пространстве такие анионы как  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Автором продемонстрировано, что способность к анионному обмену убывает в рядах:  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  – для одновалентных анионов,  $\text{CO}_3^{2-} > \text{NYS}^{2-}$  (нафтол желтый C)  $> \text{SO}_4^{2-}$  – для двухвалентных анионов. Высокая селективность по отношению к анионам, по мнению автора, открывает перспективу использования гидроталькитоподобных соединений для очистки сточных вод.

Многие исследования посвящены изучению способности СДГ удалять токсичные оксианионы такие как арсенат, хромат, фосфат из загрязненных вод [30]. Предполагается что оксианионы удаляются слоистыми двойными гидроксидами с помощью механизма анионообмена и механизма обмена лигандов, как показано на примере арсенат-аниона [31] рис. 1.6.

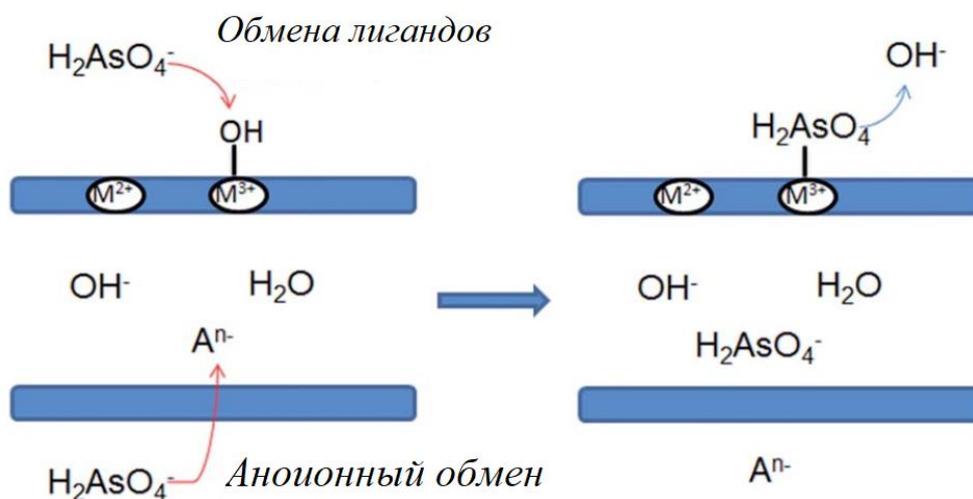


Рис. 1.6. Схематическое изображение удаления арсената СДГ [31]

СДГ демонстрируют как технические, так и экономические преимущества при очистке питьевых и сточных воды, содержащих вредные оксианионы. Одним из наиболее конкурентных преимуществ СДГ является то, что они состоят из гидроксидов распространенных металлов и могут быть легко синтезированы. Процесс сорбции оксианионов с использованием СДГ также протекает быстрее по сравнению с процессом биологической

обработки. Основные преимущества СДГ по сравнению с обычными анионообменными смолами включают их высокую сорбционную и обменную емкость, а также их термостойкость. Кроме того, СДГ могут быть полностью регенерированы в короткие сроки для повторного использования. На сорбцию оксианионов влияют несколько факторов: pH, температура, наличие в растворе конкурентных анионов, доза сорбента, природа металлов-предшественников и кристалличность СДГ, условия предобработки сорбентов, заряд слоев и межслоевых анионов, размер частиц [30].

При загрязнении окружающей среды ионами бора также возможно произвести очистку с применением СДГ. Показано, что магний-железные и магний-алюминиевые образцы являются эффективными сорбентами для извлечения бора из водных растворов [32]. Анионообменные ёмкости обоих образцов двойных гидроксидов оказались близкими по отношению к анионам  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ . Определено, что в процессе сорбции происходит ионный обмен без изменения параметров их кристаллической решетки. По данным ИК-спектроскопии установлено, что ионы  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  удерживаются в составе сорбентов преимущественно за счет водородных связей.

Ряд работ посвящены сорбции анионных красителей, таких как конго красный [33, 34, 35], метиловый оранжевый [36, 37], амарант [38] и т.д. слоистыми двойными гидроксидами различного катионного и анионного состава. Представленные результаты свидетельствуют, что сорбционные материалы на основе СДГ являются отличными адсорбентами для удаления красителей из растворов. Изучено влияние как состава СДГ, так и метода синтеза, и способа предобработки на сорбционную емкость и механизм сорбции. Большое внимание уделяется возможности регенерации сорбентов. Анализ литературных данных показал, что извлечение анионных красителей из водных растворов может протекать также, как и в случае сорбции неорганических оксоанионов, путем ионного обмена, поверхностной

хемосорбцией, а также неспецифической поверхностной сорбции. На механизм сорбции оказывают влияние как катионный, так и анионный, состав и условия проведения эксперимента.

Следует отметить, что при изучении механизмов сорбции особое внимание исследователей уделяется изучению структурных изменений СДГ при проведении сорбционных процессов. Реакция молекулы гостя с решеткой хозяина является гетерогенным процессом. Это означает, что необходимо учитывать кинетику процесса. Когда происходит интеркаляция в слоистый двойной гидроксид (СДГ), взаимодействия между положительно заряженными слоями и начальными межслоевыми анионами нарушаются, и между хозяином и новыми гостевыми анионами образуются новые связи (рис.1.7.).

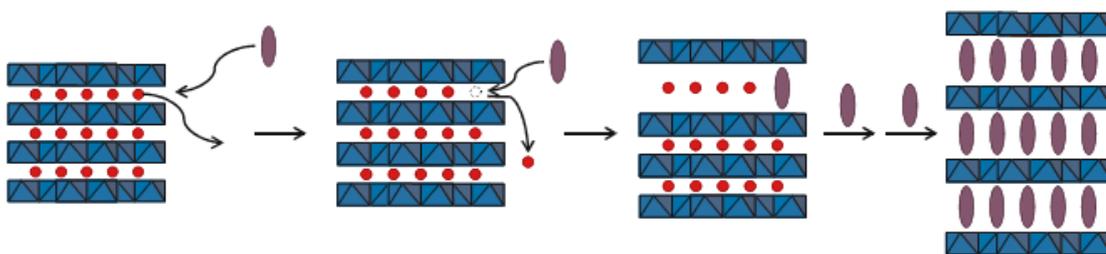


Рис. 1.7. Схема процесса интеркаляции в СДГ [39]

Величина межплоскостного расстояния зависит от природы анионов и молекул сольватов, а также от степени замещения. При изменении межплоскостного расстояния изменяются свойства СДГ (например, сорбционная емкость из-за изменения количества доступных активных центров) [40].

В работе [38] показано, что в процессе сорбции азо-красителя амаранта на MgAl-СДГ в нитратной форме происходит интеркаляция анионов красителя в межслоевое пространство СДГ. Об этом свидетельствует увеличение параметра  $c$  кристаллической решетки образца СДГ после сорбции. В то время как в случае MgAl-СДГ в карбонатной форме, краситель,

вероятно, преимущественно адсорбировался на внешней поверхности частиц СДГ. В свою очередь в случае использования в качестве сорбента продуктов термической деструкции СДГ авторы предполагают, что извлечение анионов из растворов происходит в процессе регидратации и реконструкции слоистой структуры СДГ. В случае использования кальцинированного Ni/Al –СДГ в качестве сорбента [34] дифрактограмма образца после адсорбции имеет вид, аналогичный исходному прокаленному СДГ. Авторы пришли к выводу, что полученный прокаливанием Ni/Al-СДГ смешанный оксид может потерять «эффект памяти», в котором структура СДГ способна разрушаться после прокаливании и восстановиться после погружения в анионные водные растворы. Предыдущие исследования показали, что эта уникальная характеристика применима только к некоторым прокаленным СДГ. Кроме того, степень восстановления структуры СДГ зависит от природы и количества катионов и температура прокаливании.

Экономически важным аспектом в практическом применении сорбентов является возможность его регенерации и повторного использования. С этой точки зрения особое внимание уделяется поиску методов регенерации сорбентов на основе СДГ. В работе [38] была осуществлена десорбция красителя с помощью карбонатного и фосфатного раствора, и она была лишь частичной во всех случаях. В дальнейших экспериментах регенерация использованных адсорбентов была выполнена путем прокаливании отработанных сорбентов при 500 °С. Однако результаты продемонстрировали прогрессивное снижение адсорбционной способности.

Несколько иной результат был получен в работе [34]. Авторами продемонстрировано что продукты термической деструкции Ni/Al-СДГ могут подвергается регенерации термической обработкой при 600°С без существенной потери адсорбционной емкости. Снижение адсорбционной емкости по отношению к красителю конго красному не превышало 9% после 5-и циклов использования. Это указывает на то, что адсорбированный конго

красный на отработанном адсорбенте может быть полностью удален путем обжига.

В работе [37] были изучены регенерационные свойства адсорбента NiAl-СДГ с цветкоподобной морфологией путем десорбции красителя. Десорбцию осуществляли путем промывания СДГ после сорбции метилового оранжевого дистиллированной водой. Суспензию NiAl-СДГ встряхивали в течение 4 ч, отделяли центрифугированием, а затем сушат при 60 ° С в течение ночи. Полученный образец f-NiAl был повторно использован для адсорбировать краситель метилового оранжевого. При этом степень извлечения после пяти циклов экспериментов по регенерации уменьшилась незначительно от 95% до 70%. NiAl показал высокую возможность повторного использования при устранении красителя метилового оранжевого в очистке сточных вод.

Как это не парадоксально, в литературе встречаются работы посвященные сорбции катионных красителей на СДГ. Способность сорбировать такие сорбаты не очевидна, так как структура СДГ представляет собой положительно заряженные металлогидроксидные слои содержащие анионы в межслоевом пространстве. Так, в работе [41] изучен процесс сорбции и фоторазложение на примере катионного красителя метиленового голубого. Объектом исследования являлся Zn-Al-СДГ, интеркалированный поверхностно-активным веществом. На основании полученных данных сделан вывод о том, что максимальное поглощение применяемого в данной работе красителя достигается его адсорбцией органо/Zn-Al СДГ. Преимущества применения слоистых двойных гидроксидов Zn-Al-СДГ и их производных для удаления органических загрязнений состоят в сочетании высокой адсорбционной способности СДГ и наличия фотоактивного компонента. Zn-Al СДГ были синтезированы методом соосаждения. Реконструкция прокаленных ZnAl LDH в растворах додецилсульфата натрия была выполнена для получения органо/ZnAl-СДГ. Частичная интеркаляция

додецилсульфата натрия была четко подтверждена появлением пика при низких значениях  $2\theta$ . Модифицированные додецилсульфатом СДГ демонстрируют высокую адсорбционную способность по отношению к метиленовому голубому. Около 90% красителя было адсорбировано органо/ $Zn$ - $Al$ -СДГ из раствора. Высокая адсорбционная способность органо/ $ZnAl$  LDH и легкость процессов синтеза и разделения сделали этот адсорбент перспективным кандидатом для восстановления окружающей среды.

СДГ могут также найти применение для иммобилизации ионов тяжелых металлов, таких как  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и т.д. [42, 43]. Механизмы извлечения катионов металлов из растворов слоистыми двойными гидроксидами включает поверхностную адсорбцию, ионный обмен, комплексообразование и осаждение на поверхности, химическое связывание и хелатирование, и / или соосаждение с частично растворимыми фазами (рис. 1.8.) [44].

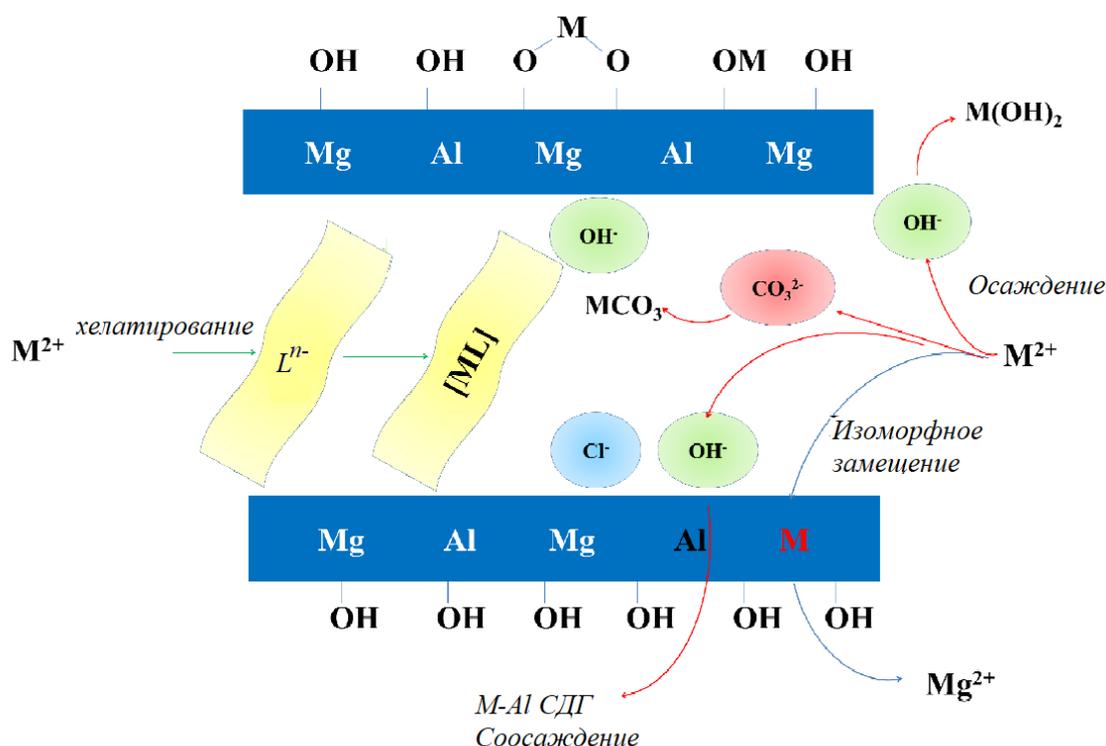


Рис. 1.8. Схематическое изображение механизмов сорбции катионов слоистыми двойными гидроксидами [44]

Невысокая стоимость и устойчивость СДГ открывает пути использования для сохранения безопасности экологических систем в области атомной энергетики. Так, например, цинк-алюминиевый СДГ интеркалированные гексацианоферрат(II)-ионами являются пригодным для удаления катионов урана. Предельное значение адсорбции U(VI), рассчитанное исходя из уравнения Ленгмюра, для указанного сорбента составляет 345 мкмоль/г [45]. В статье [46] приведены результаты исследования сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на СДГ состава Mg-Ln (Ln=Ce, Pr, Sm, Gd) в карбонатной форме. Кажущийся коэффициент распределения не более 1,0 мл/г. При использовании СДГ иного катионного состава  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}\text{-Fe}(\text{CN})_6$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg, Cu, Ni, Zn}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Al, Fe}$ ) [47] получены несколько иные результаты, эффективность извлечения равна 99%.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методика синтеза

Синтез образцов слоистых двойных гидроксидов различного катионного состава проводили методом соосаждения компонентов из растворов при переменном pH. В работе были синтезированы слоистые двойные гидроксиды общей формулой  $Mg_6M_2^{3+}(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ , где  $M^{3+}$  - Al или Fe. В дальнейшем эти образцы обозначены как Mg/Al-NO<sub>3</sub> и Mg/Fe-NO<sub>3</sub>. В качестве источников катионов металлов использовали следующие соли: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O классификацией ч.д.а. Навеску солей растворяли в 400 мл дистиллированной воды. После полного растворения к раствору солей соответствующих металлов при непрерывном перемешивании со скоростью 460 об/мин добавляли по каплям раствор гидроксида натрия до достижения значения pH раствора порядка 8. Образцы после осаждения подвергали старению в течении 2 суток под маточным раствором при температуре 98°C. После охлаждения полученные образцы отмывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 110–120°C.

### 2.3 Термическая обработка

Термическую обработку синтезированных слоистых двойных гидроксидов следующих составов: Mg/Al-NO<sub>3</sub> и Mg/Fe-NO<sub>3</sub>, а также коммерческого гидроталькита (Sigma-Aldrich, Германия, сокращенное обозначение - Mg/Al-CO<sub>3</sub>) осуществляли в муфельной печи на воздухе при температурах 200, 400, 600 °C. Скорость нагрева составляла 20 °C/мин, время выдержки при заданной температуре - 1 час.

## 2.4 Рентгенофазовый анализ

Пробы подготавливали растиранием образцов в агатовой ступке до пылеобразного состояния. Идентификацию дифрактограмм проводили по каталогу ICDD (International Centre for Diffraction Data (U.S.A.)). Исследование выполнено на дифрактометре Rigaku ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с шагом сканирования по  $2\theta$   $0,02^\circ$  в ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

## 2.5 Инфракрасная спектроскопия

Для проведения ИК-спектры синтезированных образцов СДГ, продуктов их термической деструкции и образцов после сорбции были получены с использованием ИК-Фурье-спектрометра ALPHA («Bruker Optik GmbH»). Прибор оснащен алмазным модулем Platinum ATR (алмазный модуль однократного НПВО), что позволяет производить анализ без длительной пробоподготовки, достаточно растереть образец в агатовой ступке. ИК-спектры фиксировались в следующем интервале волновых чисел  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ , со спектральным разрешением  $2,0\text{ см}^{-1}$ .

## 2.6 Изучение сорбционной способности слоистыми двойными гидроксидами и продуктами их термической деструкции

Сорбционную способность образцов определяли по отношению к анионному красителю конго красному. Этот азокраситель является распространенным модельным сорбатом, который часто используют в исследованиях сорбционных свойств СДГ [35, 48] и продуктов их термической деструкции [34].

Выбор красителя обусловлен несколькими причинами. Во-первых, конго красный - один из наиболее часто используемых вторичных диазокрасителей. Бензидин является токсичным метаболитом конго

красного, вызывающим рак мочевого пузыря у человека [49]. Во-вторых, данный краситель является удобным модельным соединением, так как в процессе сорбции не происходит смены окраски. Раствор конго красного в нейтральной или слабокислой среде (рН 5,2) имеет красный цвет, в кислой среде (рН 3,0) — синий [50]. рН водной суспензии СДГ около 8.

Для приготовления рабочего раствора конго красного с концентрацией  $C_0=0,0991$  ммоль/л навеску конго красного ( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ) 0,0348 г помещали в мерную колбу на 0,5 л доводили до метки дистиллированной водой.

Для построения кинетических кривых сорбции конго красного навеску образца 1 г помещали в химический стакан на 1000 мл и заливали 500 мл раствора конго красного с концентрацией 0,0999 ммоль/л. Содержимое непрерывно перемешивали (500 об./мин). Через заданные промежутки времени отбрали 3 мл суспензии и центрифугировали. Концентрацию конго красного в фильтрате после сорбции определяли фотометрическим методом.

Для построения изотермы сорбции конго красного готовили серию растворов с заданной концентрацией конго красного путем разбавления рабочего раствора. Навеску образца 0,05 г. заливали 25 мл раствора с заданной концентрацией конго красного, непрерывно перемешивали (500 об./мин) до достижения равновесия. После достижения равновесия суспензию центрифугировали. Концентрацию конго красного в фильтрате после сорбции определяли фотометрически.

## **2.7 Фотометрическое определение содержания конго красного**

Для определения концентрации конго красного использовали фотометрический метод. Измерение оптической плотности  $D$  проводили на спектрофотометре UV/Vis Specord 50 в кюветах толщиной 1 см. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Для определения максимума светопоглощения предварительно снимали спектр поглощения раствора с концентрацией конго красного равной 0,0991 ммоль/л. Методика приготовления приведена в пункте 2.6. Спектр поглощения полученного раствора представлен на рис. 2.1. Максимум поглощения находится при  $\lambda=499$  нм. Далее фотометрирование всех растворов вели при этой длине волны.

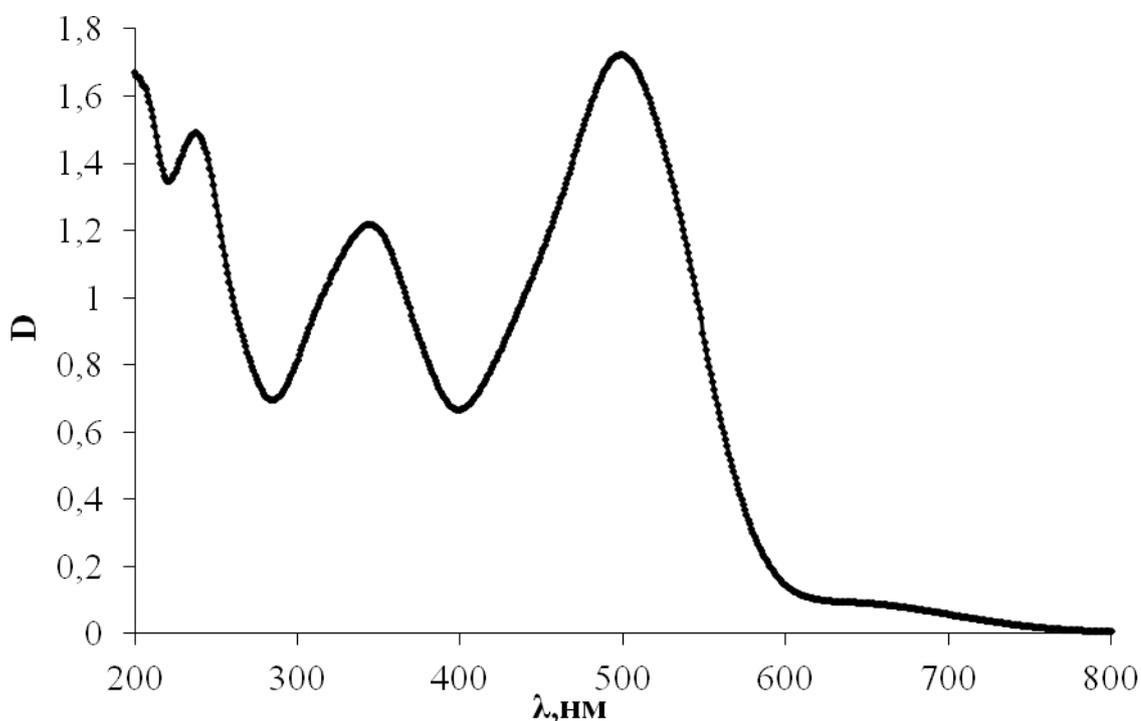


Рис. 2.1. Спектр поглощения конго красного (концентрация 0,0505 ммоль/л)

#### *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного готовили серию растворов с различной концентрацией. В мерные колбы на 25 мл с помощью пипетки последовательно отбирали: 0,4; 0,8; 1,5; 3,1; 6,3; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мл рабочего раствора конго с концентрацией  $C_0=0,0991$  ммоль/л. Полученные растворы фотометрировали при  $\lambda=499$  нм. Далее строили

график зависимости  $D=f(C(\text{конго красного}))$  (рис.2.2.) конго красного и по тангенсу угла наклона прямой определили коэффициент экстинкции. Он составил  $38,156 \text{ л/ммоль}\cdot\text{см}$ .

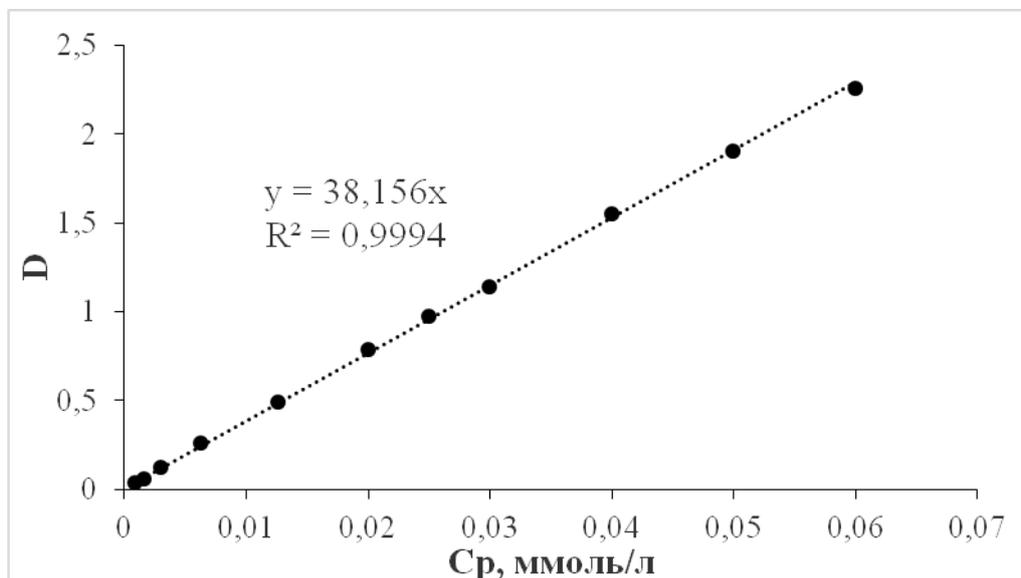


Рис. 2.2. Градуировочный график для раствора конго красного

*Определение концентрации конго красного в фильтрате после сорбции*

В кювету помещали фильтрата, затем раствор фотометрировали при  $\lambda=499 \text{ нм}$ . Концентрацию конго красного в растворе определяли по формуле(2.1).

$$C = \frac{D}{l \cdot \varepsilon} \quad (2.1)$$

где  $C$ - концентрация вещества ммоль/л,

$l$ - толщина кюветы см,

$\varepsilon$ - молярный коэффициент экстинкции л/ммоль $\cdot$ см,

$D$ - оптическая плотность.

## **2.8 Методика регенерации образцов после сорбции**

Термическая регенерация проводилась при нескольких температурах 200, 400, 600°С в муфельной печи. Скорость нагрева 20°С в минуту, время выдержки 1 час.

### 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Идентификацию структуры синтезированных образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). На рис.3.1. представлены порошковые дифрактограммы синтезированных  $\text{MgAlNO}_3$  и  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ и коммерческого гидроталькита  $\text{MgAlCO}_3$ .

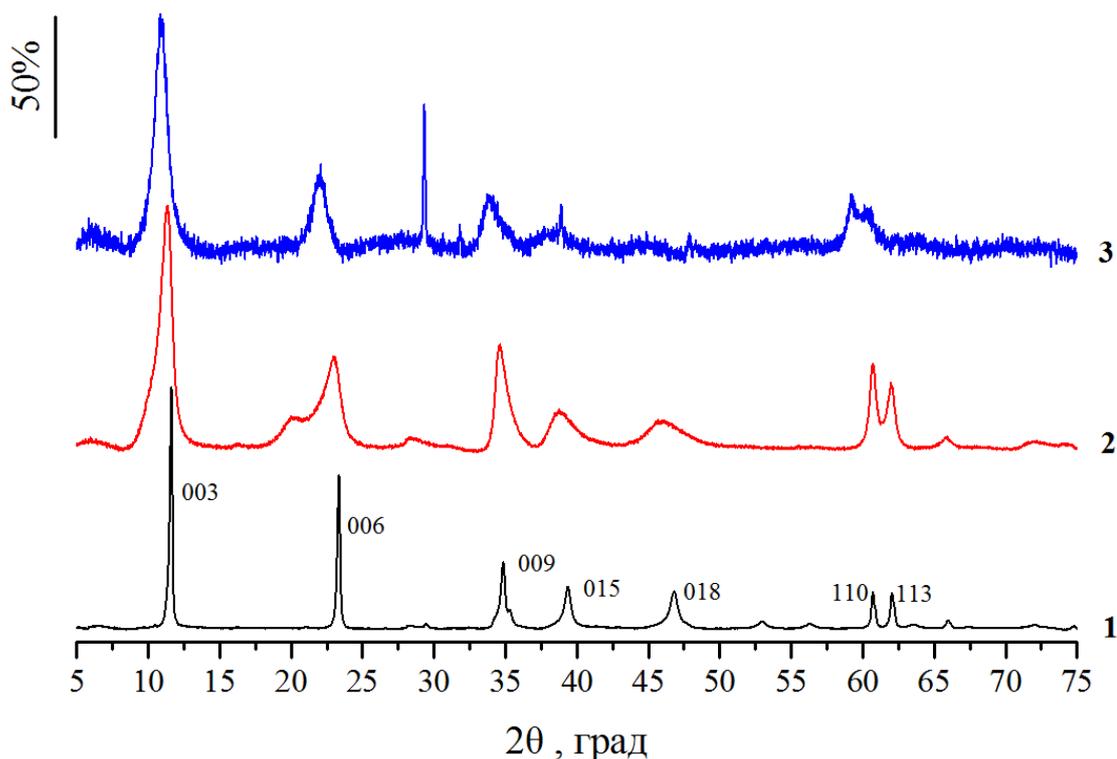


Рис. 3.1. Порошковые дифрактограммы образцов СДГ: 1 -  $\text{MgAlCO}_3$ , 2-  $\text{MgAlNO}_3$  и 3- $\text{MgFeNO}_3$

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных слоистых гидроксидов имеют характерный для данного класса соединений вид: набор из 5 рефлексов, которые соответствуют базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018) в порядке возрастания угла дифракции  $2\theta$ . Расстояние между рефлексами зависит от состава гидроксида, а интенсивность пиков убывает с увеличением угла дифракции. При больших углах (более  $56^\circ$ ) имеется дублет из шестого и седьмого рефлекса, соответствующий

базальным отражениям (110) и (113). Наличие хорошо разделенного дублета при больших углах для образцов  $\text{MgAlCO}_3$  и  $\text{MgAlNO}_3$  свидетельствует о хорошей окристаллизованности синтезированных образцов [1, 51]. Уширение рефлексов в этой области для образца  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ может свидетельствовать о меньшей степени кристалличности и/или деформации кристаллической решётки. Причиной этого может являться введение в структуру гидроталькита более крупного, по сравнению с алюминием, катиона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Поведение СДГ при термической обработке изучено методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. На рис. 3.2 - 3.4 представлены ИК-спектры СДГ и продуктов термической обработки при различных температурах.

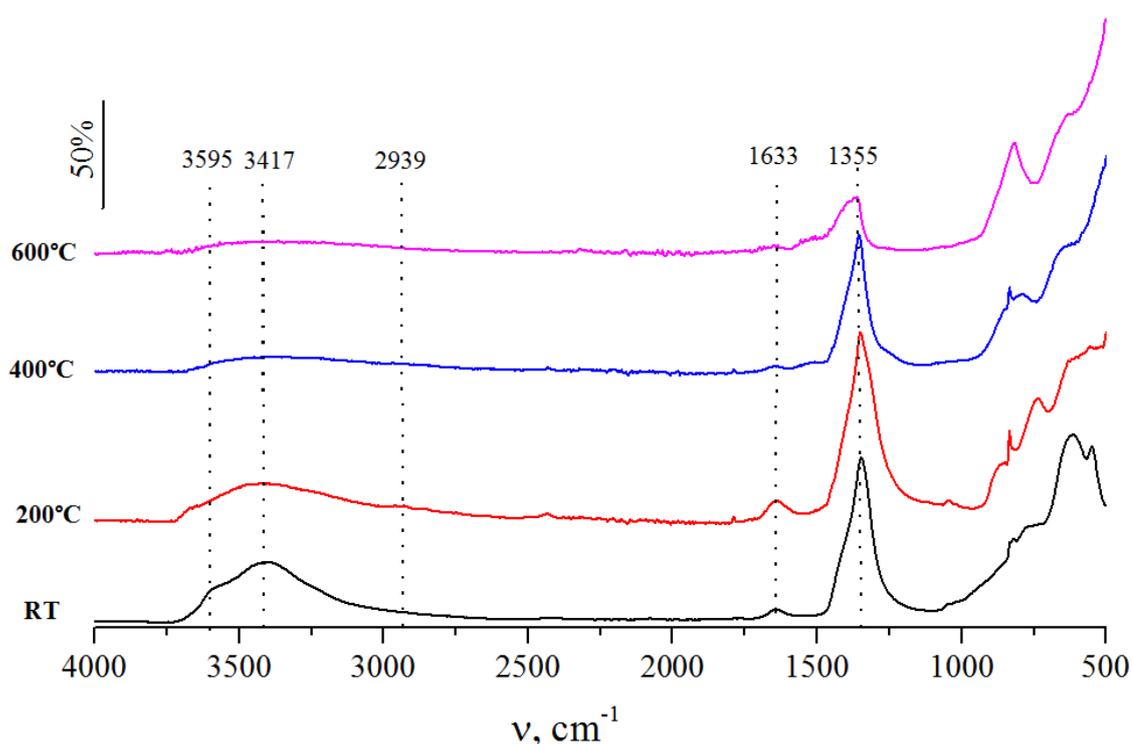


Рис. 3.2. ИК-спектры образца  $\text{MgAlNO}_3$  СДГ и продуктов его термической деструкции при различных температурах

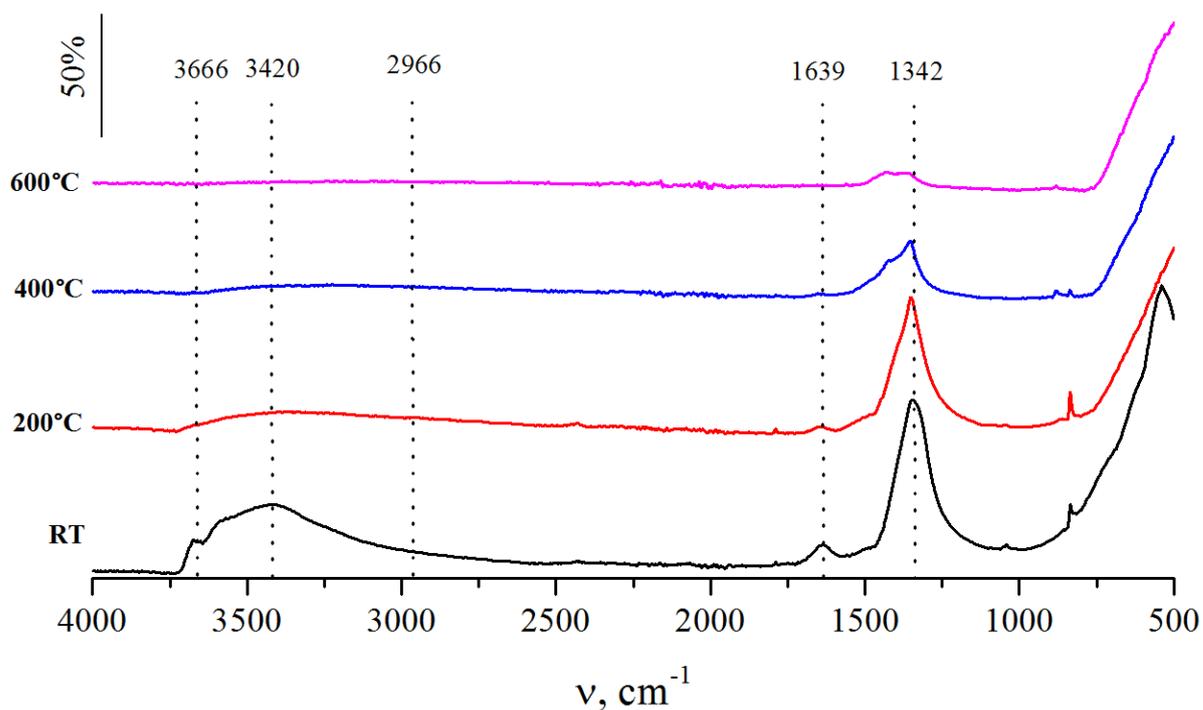


Рис.3.3. ИК-спектры образца MgFeNO<sub>3</sub> СДГ и продуктов его термической деструкции при различных температурах

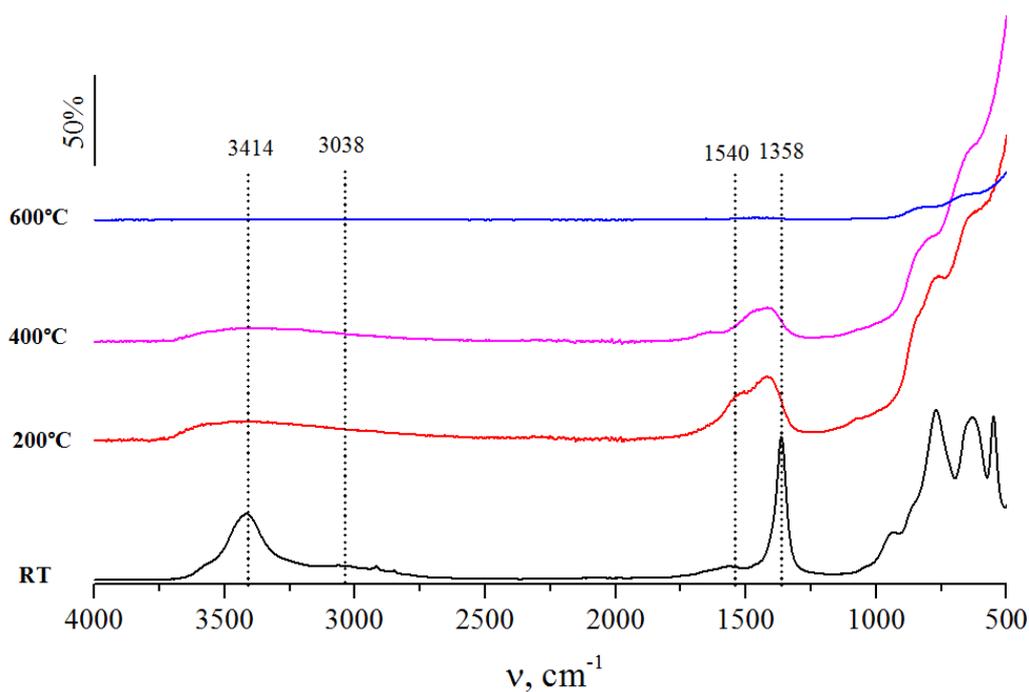


Рис. 3.4. ИК-спектры образца MgAlCO<sub>3</sub> СДГ и продуктов его термической деструкции при различных температурах

На спектрах синтезированных образцов и образца сравнения (коммерческого гидроталькита) обнаружены полосы, которые характерны для гидроталькитоподобных соединений.

Полоса поглощения в области  $3300\text{-}3550\text{ см}^{-1}$ , максимум которой наблюдается при  $3450\text{ см}^{-1}$  соответствует валентных колебаниям групп ОН бруситоподобных слоев и молекул воды, располагающихся в межслоевом пространстве. Плечо при  $2850\text{-}3100\text{ см}^{-1}$  отвечает валентные колебания групп ОН молекул воды, связанных водородными связями с межслоевыми анионами. Полоса при  $1650\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям воды в межслоевом пространстве.

В области  $1300\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям межслоевых анионов. В образцах  $\text{MgAlNO}_3$  и  $\text{MgFeNO}_3$  наблюдается полоса поглощения при  $1340\text{-}1355\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям нитрат-ионов [52]. Наличие антисимметричных валентных колебаний ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  для образца  $\text{MgAlCO}_3$  подтверждается полосой при  $1358\text{ см}^{-1}$ . Изменение характерного положения полосы  $1450\text{ см}^{-1}$  для свободных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  обусловлено понижается симметрия анионов, располагающихся в межслоевом пространстве [38].

Колебания металл-кислород в бруситоподобном слое регистрируются полосами поглощения на спектре ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  [53].

Результаты ИК-спектроскопического анализа образцов СДГ подверженных термической обработки при разных температурах подтверждают процесс разрушения структуры исследуемых слоистых двойных гидроксидов. Термическая обработка образцов при  $200^\circ\text{C}$  приводит к удалению кристаллизационной воды из межслоевого пространства слоистых двойных гидроксидов, о чем свидетельствует наблюдаемое на ИК-спектрах снижение интенсивности полос при  $1650\text{ см}^{-1}$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ . Повышение температуры обработки приводит к дегидроксилированию металлгидроксидных слоев. На спектрах образцов обработанных при  $400^\circ\text{C}$  и

600°C данные полосы отвечающие колебаниям ОН групп обладают наименьшей интенсивностью. Незначительно уменьшение интенсивности полос, отвечающей колебанием межслоевых нитрат-анионов, свидетельствующее об их удалении из межслоевого пространства, для образцов  $\text{MgAlNO}_3$  и  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ, начинается при температуре выше 400°C. Существенное снижение интенсивности данной полосы наблюдается лишь после обработки при 600°C. В случае образца коммерческого  $\text{MgAlCO}_3$  СДГ на ИК-спектрах образца, обработанного при 200°C, наблюдается существенное расщепление и перераспределение интенсивности полосы колебаний карбонат анионов. Повышение температуры обработки также приводит к удалению карбонатов.

Рентгенофазовые анализ показал, что термическая обработка как синтезированных  $\text{MgFeNO}_3$  и  $\text{MgAl-NO}_3$  СДГ, так и коммерческого  $\text{MgAlCO}_3$  СДГ при температуре выше 200°C приводит к разрушению слоистой структуры и трансформации СДГ в смесь соответствующих оксидов (рис. 3.5 – 3.7). На дифрактограммах продуктов термической деструкции СДГ также присутствуют сигналы примесных фаз. Вероятно, их наличие обусловлено незначительным присутствием нитрата натрия в синтезированных СДГ и карбоната натрия в коммерческом. Однако, следует отметить, что наличие нитрата натрия в исходных образцах СДГ детектировалось только на образце  $\text{MgFe-NO}_3$ . Вероятно, в образце  $\text{MgAl-NO}_3$  СДГ количество нитрата натрия было незначительным. Наличие карбоната натрия в коммерческом  $\text{MgAlCO}_3$  СДГ также не детектировалось.

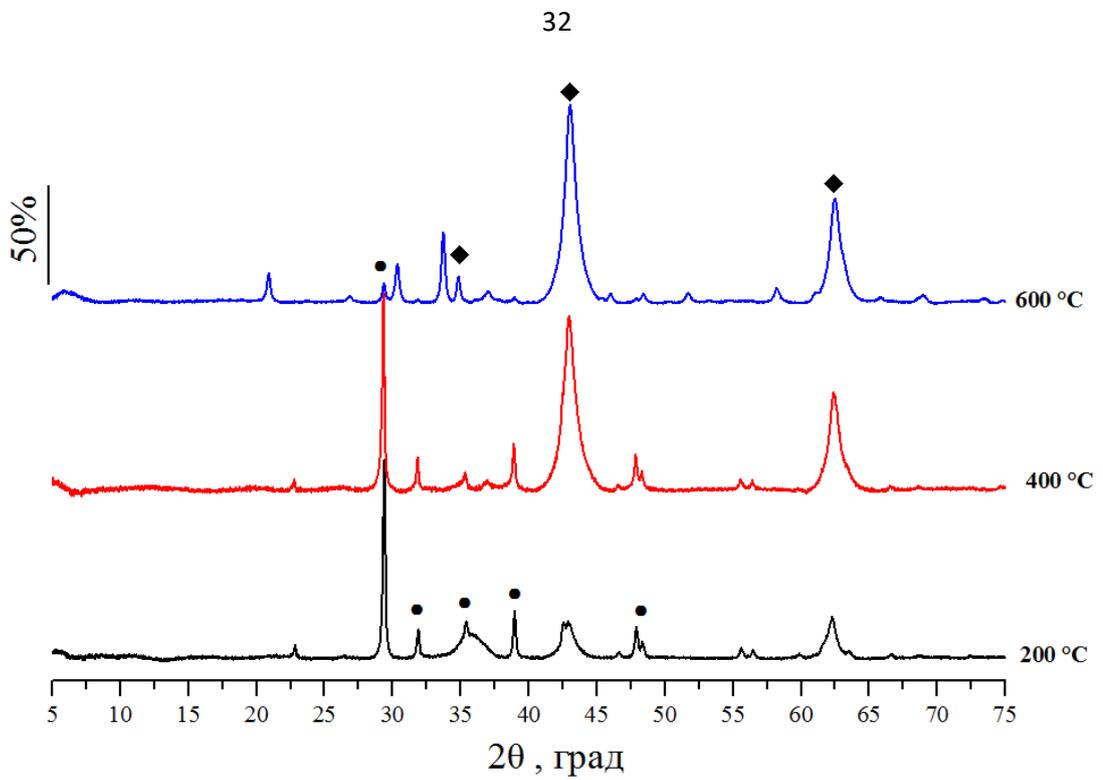


Рис. 3.5. Порошковые дифрактограммы продуктов термической деструкции  $\text{MgAlNO}_3$  СДГ (●  $\text{NaNO}_3$ , ◆  $\text{MgO}$ )

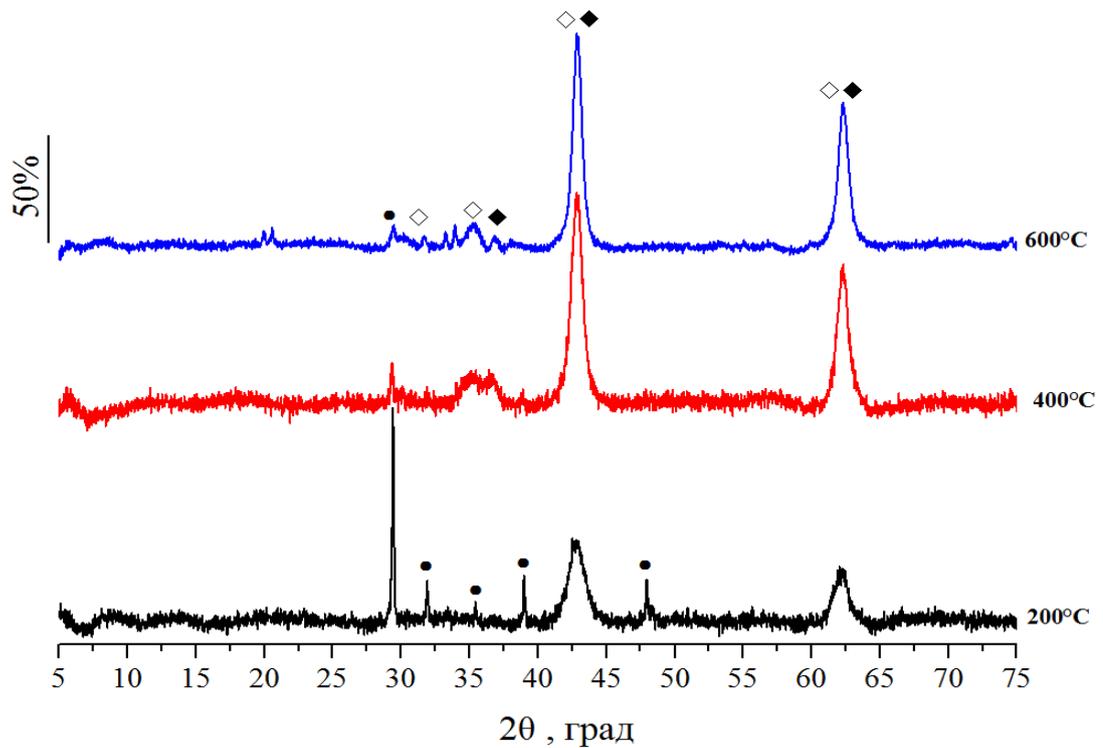


Рис.3.6. Порошковые дифрактограммы продуктов термической деструкции  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ (●  $\text{NaNO}_3$ , ◆  $\text{MgO}$ , ◇  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

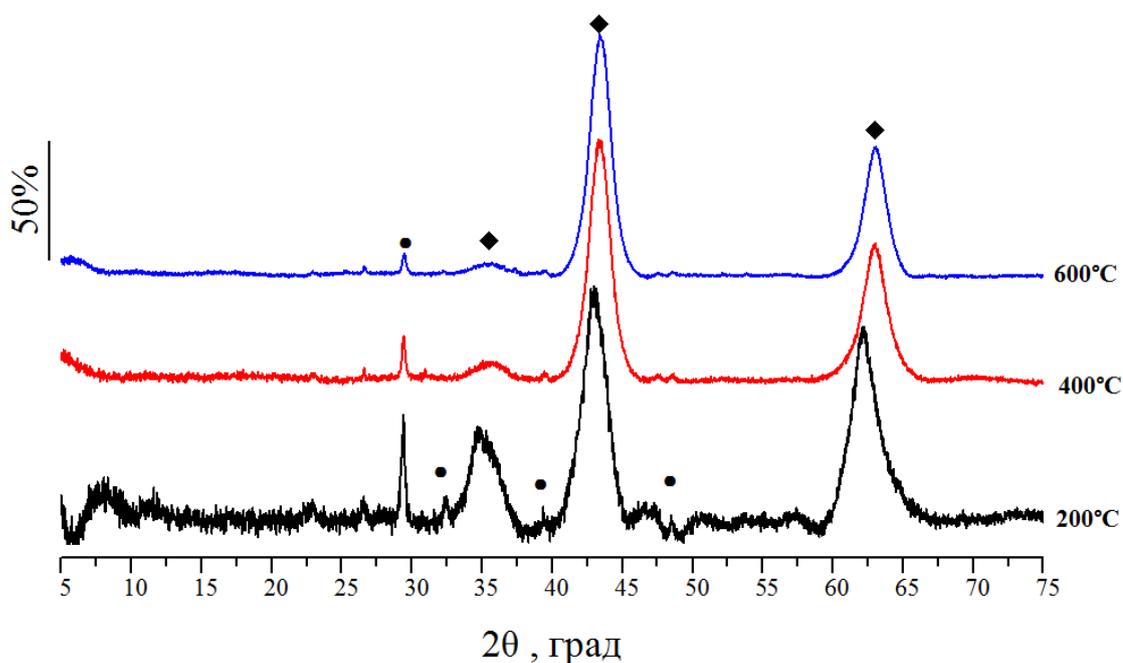


Рис. 3.7 Порошковые дифрактограммы продуктов термической деструкции MgAlCO<sub>3</sub> СДГ (● NaNO<sub>3</sub>, ◆MgO)

Кинетические кривые сорбции конго красного на исследуемых образцах СДГ и продуктах их термической деструкции при различных температурах представлены на рис. 3.8-3.10.

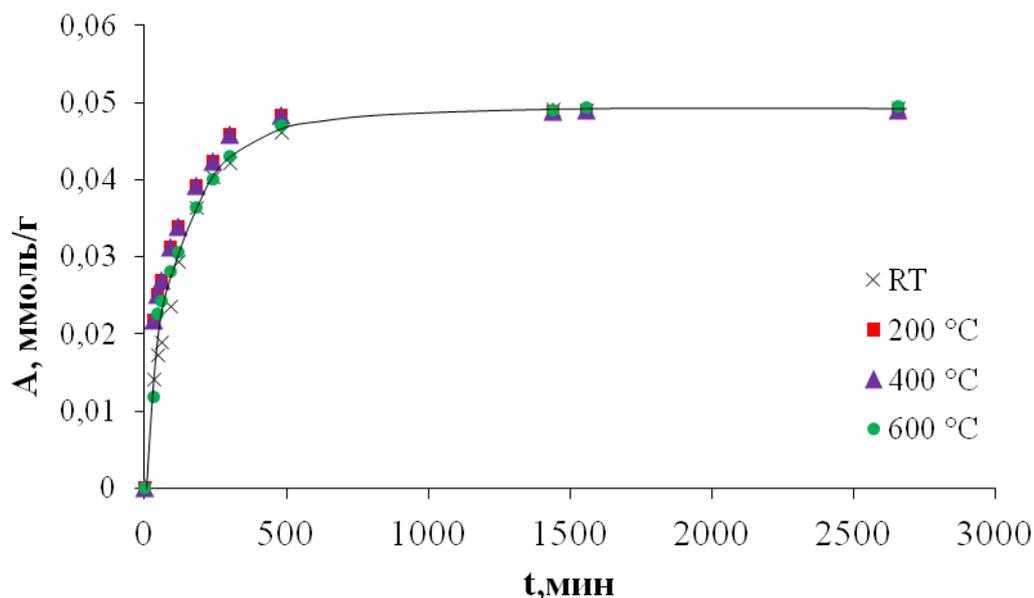


Рис.3.8. Кинетические кривые сорбции конго красного из водного раствора на MgAlNO<sub>3</sub> СДГ, исходного и после термической обработки

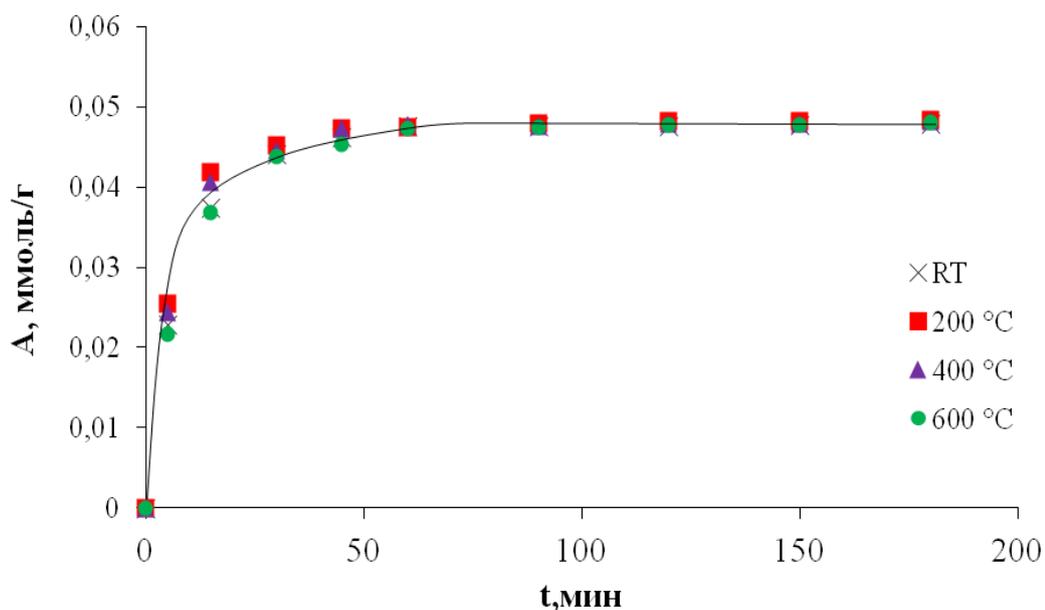


Рис. 3.9. Кинетические кривые сорбции конго красного из водного раствора на MgFeNO<sub>3</sub> СДГ, исходного и продуктов термической деструкции

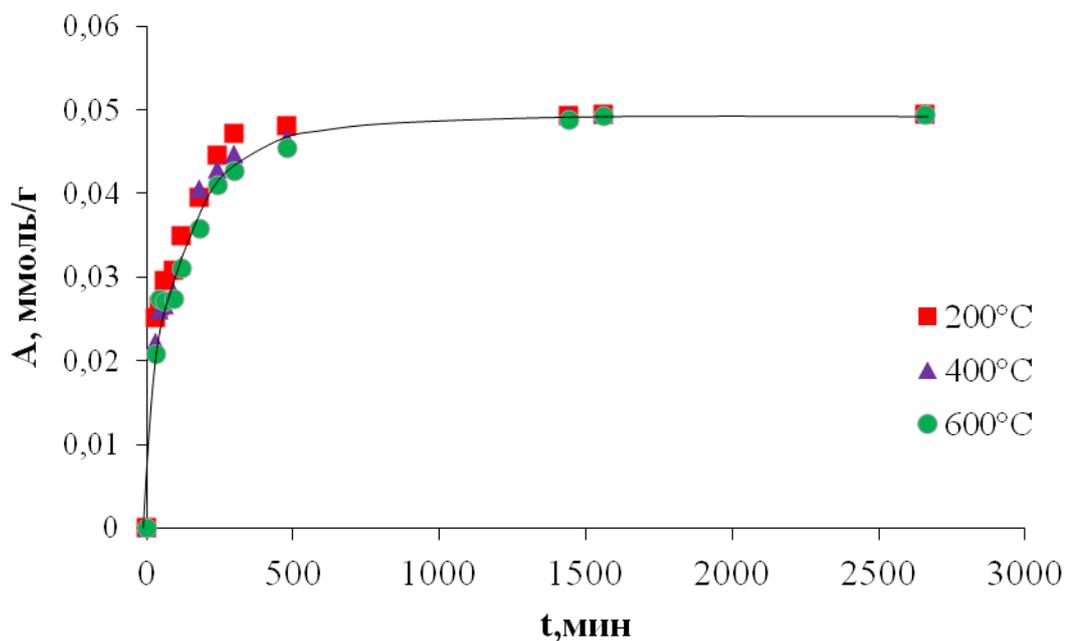


Рис. 3.10. Кинетические кривые сорбции конго красного из водного раствора на продуктах термической деструкции MgAlCO<sub>3</sub> СДГ

Как следует из представленных данных, скорость сорбции существенно зависит от катионного состава образца и практически не зависит от анионного состава СДГ. В системе «водный раствор конго красного – MgAl-СДГ» для коммерческого гидроталькита MgAl-CO<sub>3</sub> СДГ (Sigma-Aldrich) и MgAl-NO<sub>3</sub> СДГ равновесие достигается через 600 мин. Однако, для системы «водный раствор конго- MgFe-СДГ» равновесие достигается быстрее, концентрация ионов конго красного в растворе практически не меняется уже через 100 мин.

Следует отметить, что кинетические кривые сорбции конго на СДГ при комнатной температуре и постоянном перемешивании не имеют «ступеньку» и перегиб, наличие которой было установлено при изучении данного процесса без перемешивания [54].

Для описания химической кинетики сорбции красителей на СДГ чаще применяют модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Данные кинетические модели предполагают, что адсорбция является псевдо-химической реакцией [55, 56]. Ниже рассмотрим линеаризованные формы данных уравнений 3.1 и 3.2:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t \quad (3.1)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e} \quad (3.2)$$

где  $A_e$  – количество сорбированного вещества в момент достижения сорбционного равновесия (мг/г),  $A_t$  – количество сорбированного вещества в момент времени  $t$  (мг/г),  $k_1$  – константа скорости сорбции псевдопервого порядка (мин<sup>-1</sup>),  $k_2$  – константа скорости сорбции псевдовторого порядка (г·мг<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>),  $t$  – время (мин).

На рис. 3.11 - 3.19 представлены кинетические кривые сорбции конго красного на образцах СДГ и продуктах их термической деструкции,

обработанные в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно.

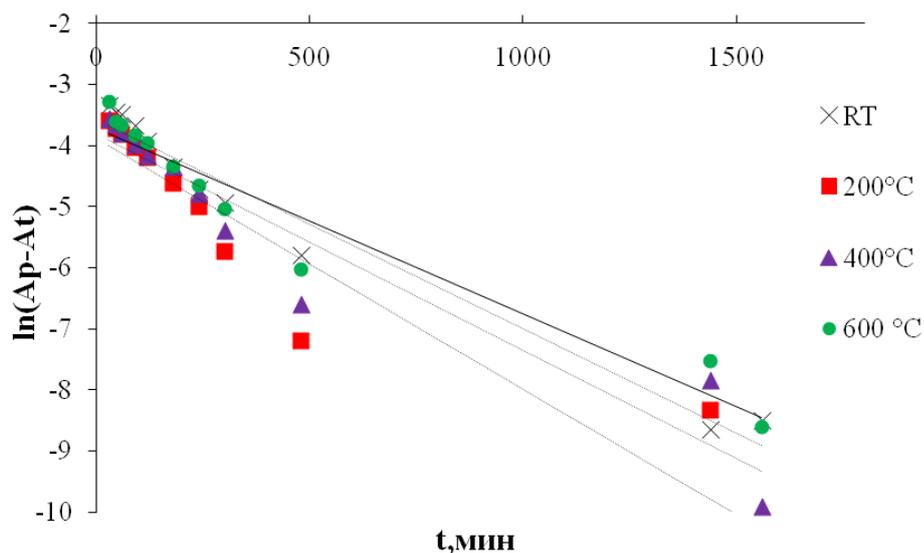


Рис. 3.11. Зависимость  $\ln(A_p - A_t) - t$  для сорбции конго красного на  $MgAlNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции. Модель псевдо-первого порядка

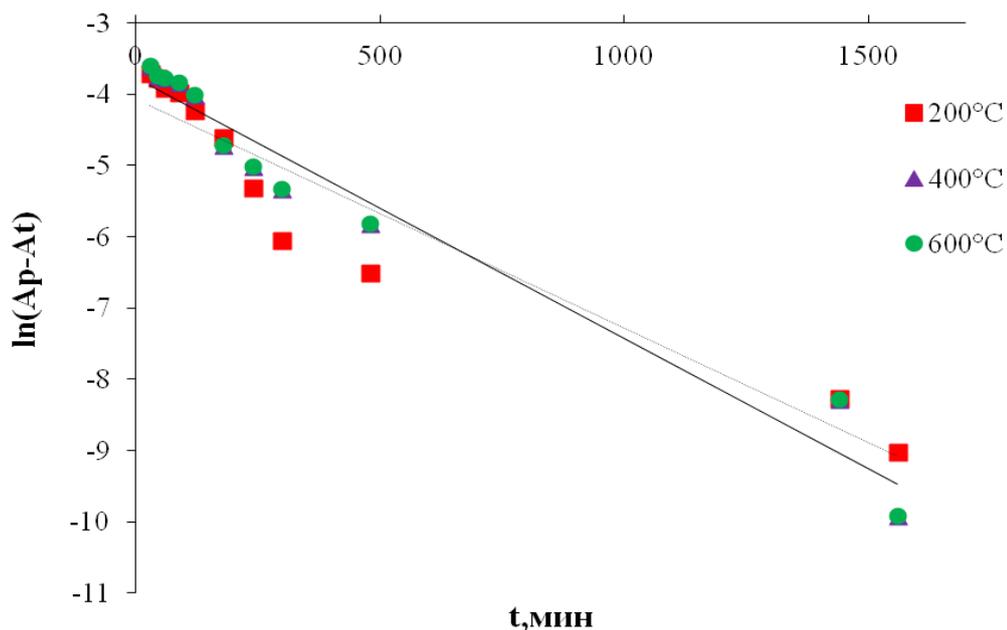


Рис. 3.12. Зависимость  $\ln(A_p - A_t) - t$  для сорбции конго красного на продуктах термической деструкции  $MgAlCO_3$  СДГ. Модель псевдо-первого порядка

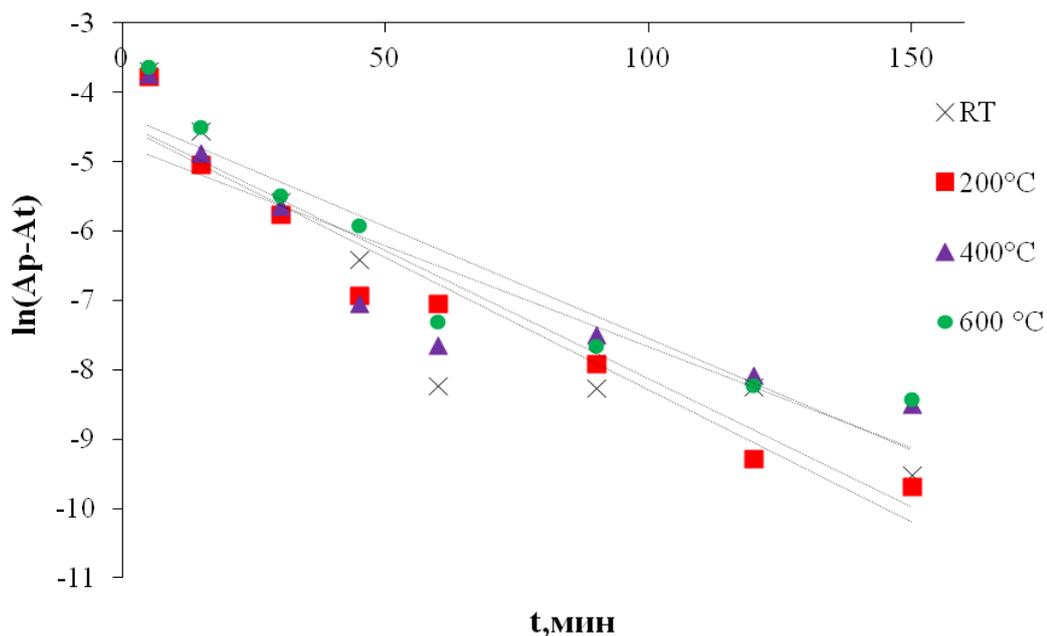


Рис. 3.13. Зависимость  $\ln(A_p - A_t) - t$  для сорбции конго красного на  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции. Модель псевдо-первого порядка

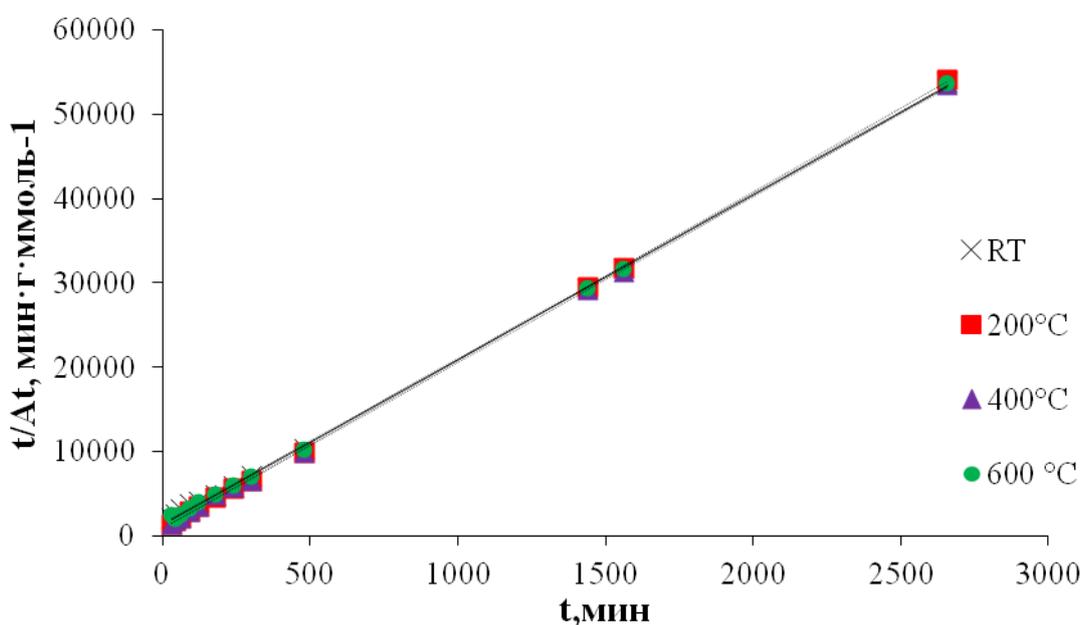


Рис. 3.14. Зависимость  $t/A_t - t$  для сорбции конго красного на  $\text{MgAlNO}_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции. Модель псевдо-второго порядка

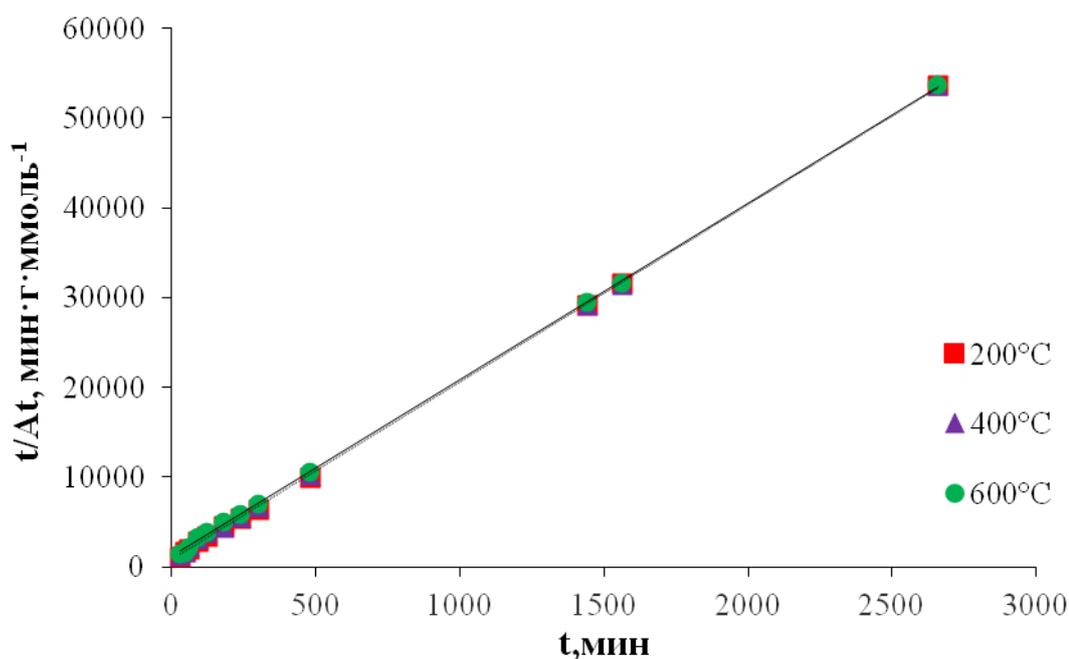


Рис. 3.15. Зависимость  $t/A_t - t$  для сорбции конго красного на продуктах термической деструкции  $MgAlCO_3$  СДГ. Модель псевдо-второго порядка

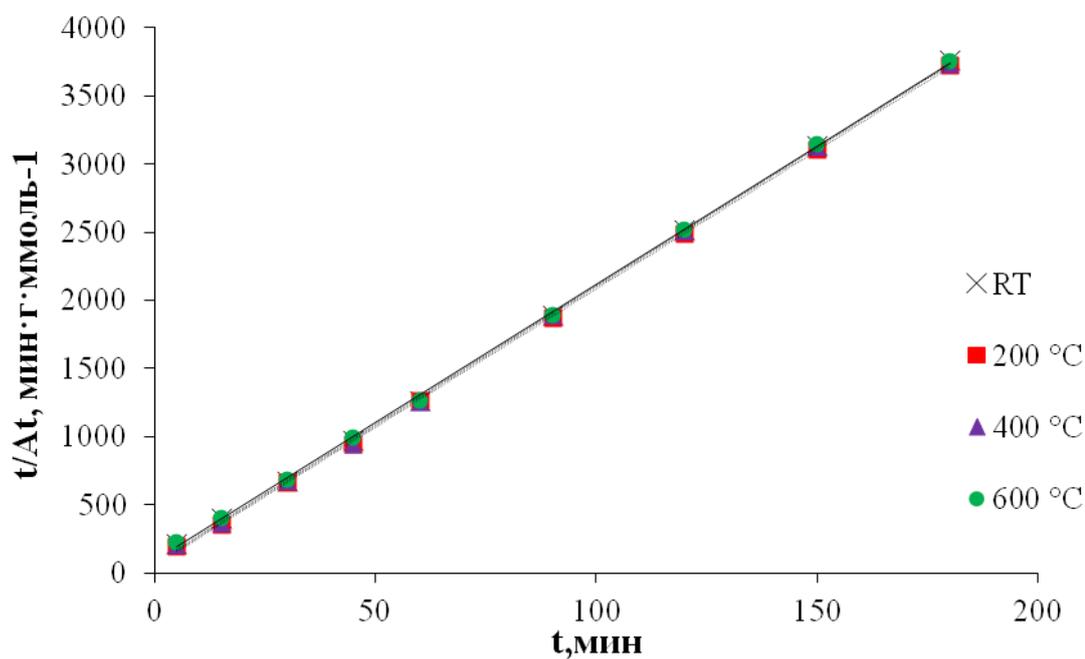


Рис. 3.16. Зависимость  $t/A_t - t$  для сорбции конго красного на  $MgFeNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции. Модель псевдо-второго порядка

Зависимость в координатах  $\ln(A_p - A_t) - t$  линейна только на начальных стадиях процесса. Модель псевдо-второго порядка гораздо лучше описывает экспериментальные данные во всем изучаемом интервале времени для сорбции иона конго красного при комнатной температуре и постоянном перемешивании. В таблице 3.1 представлены значения параметров моделей псевдо-второго порядка. По полученным данным можно сделать вывод о том, что величины сорбции при заданной начальной концентрации в зависимости от состава СДГ, отличаются незначительно. В то же время константа скорости отличается незначительно для образцов MgAl СДГ, но значительно при сравнении MgAl и MgFe образцов.

Таблица 3.1.

Параметры моделей псевдо-второго порядка

Образец	Температура обработки, °С	$A_p$ , ммоль/г	$R^2$	$K$ , г/ммоль·мин
MgAlNO <sub>3</sub>	RT	0,0512	0,9995	0,25
	200	0,0508	0,9998	0,43
	400	0,0508	0,9998	0,40
	600	0,0510	0,9997	0,29
MgAlCO <sub>3</sub>	200	0,0504	0,9998	0,51
	400	0,0507	0,9998	0,40
	600	0,0508	0,9998	0,34
MgFeNO <sub>3</sub>	RT	0,0491	0,9996	5,34
	200	0,0492	0,9998	7,07
	400	0,0491	0,9997	6,61
	600	0,0494	0,9997	4,56

С целью оценки вклада внешней диффузии экспериментальные данные были обработаны по уравнению (3.3) [58].

$$\ln(1 - F) = -r \cdot t \quad (3.3)$$

где  $F$  - скорость достижения равновесия, рассчитываемая по формуле  $F = A_t/A_p$ ;

$r$  - некоторая величина, постоянная для данных условий;

$t$  - время.

Зависимость в координатах  $-\ln(1 - F) = f(t)$  представлена на рис. 3.17 – 3.19.

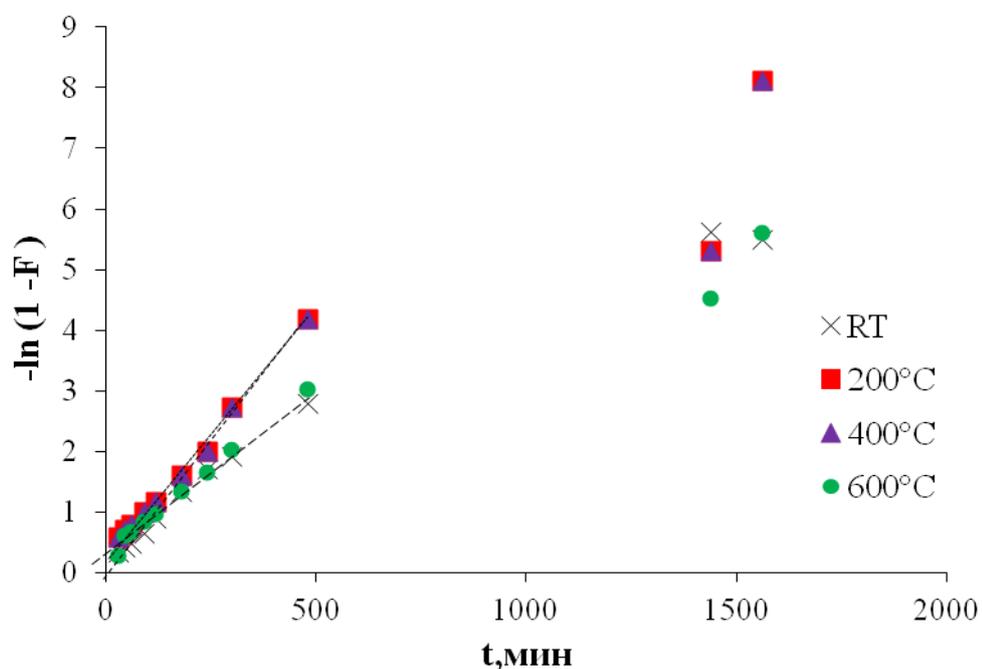


Рис. 3.17. Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени  $t$  при сорбции конго красного на  $MgAlNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции

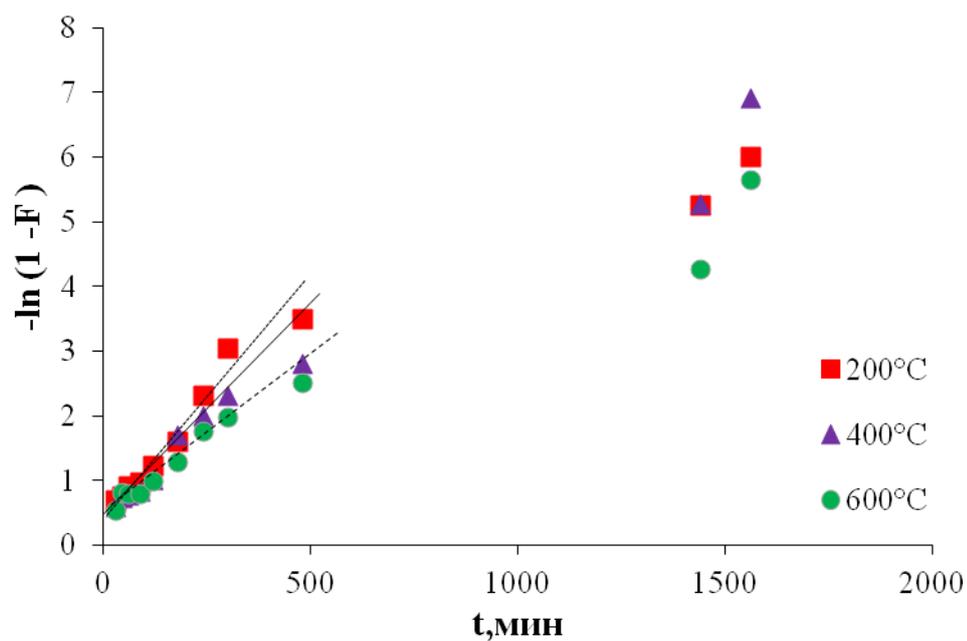


Рис. 3.18. Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени  $t$  при сорбции конго красного на и продуктах термической деструкции  $MgAlCO_3$  СДГ

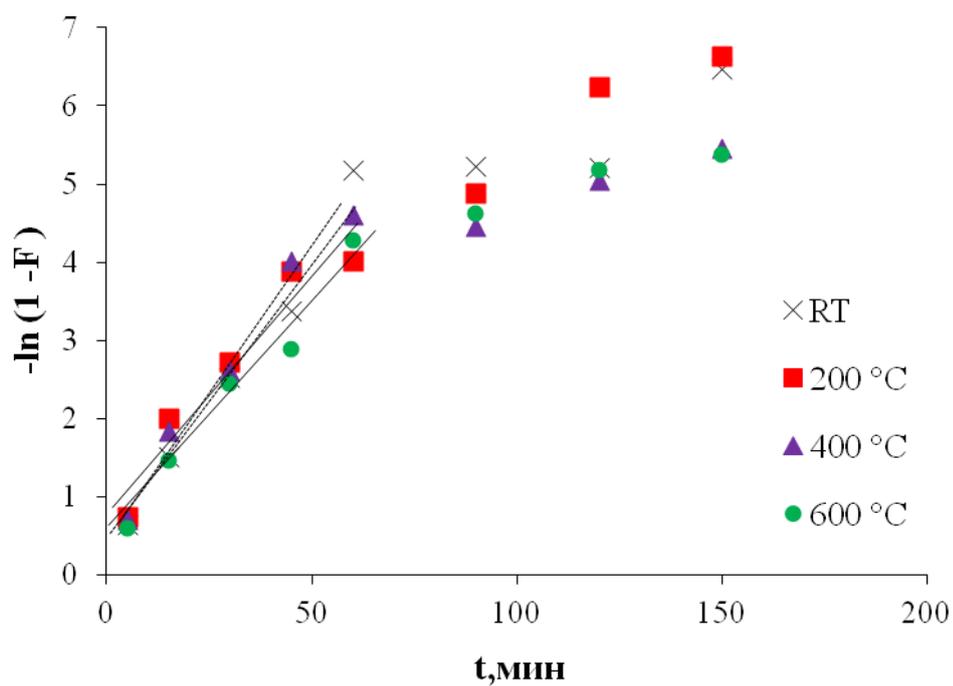


Рис. 3.19. Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени  $t$  при сорбции конго красного на  $MgFeNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции

Как следует из представленных данных, во всех случаях, только на начальных участках зависимости наблюдается прямолинейный характер функции  $-\ln(1 - F) = f(t)$ . В дальнейшем, кинетические кривые не выдерживают критерия чисто «внешнедиффузионного» механизма. Это свидетельствует о том, что сначала сорбционный процесс на указанном поглотителе протекает по внешнедиффузионному механизму, а по мере протекания влияние внешнедиффузионного фактора падает, а внутридиффузионного, наоборот, возрастает [58].

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах  $A_t - t^{1/2}$  [57]. Как следует из представленных на рис. 3.20 – 3.21 данных, указанная зависимость для сорбции конго красного на СДГ является мультилинейной.

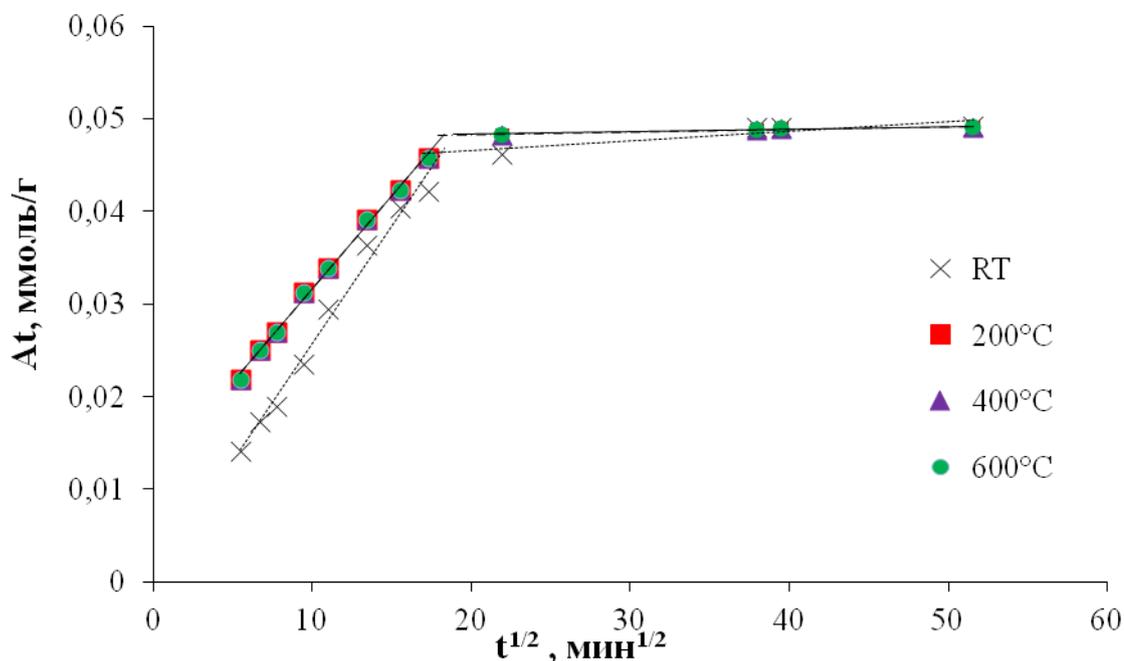


Рис. 3.20. Зависимость  $A_t - t^{1/2}$  при сорбции конго красного из водного раствора на  $MgAlNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции

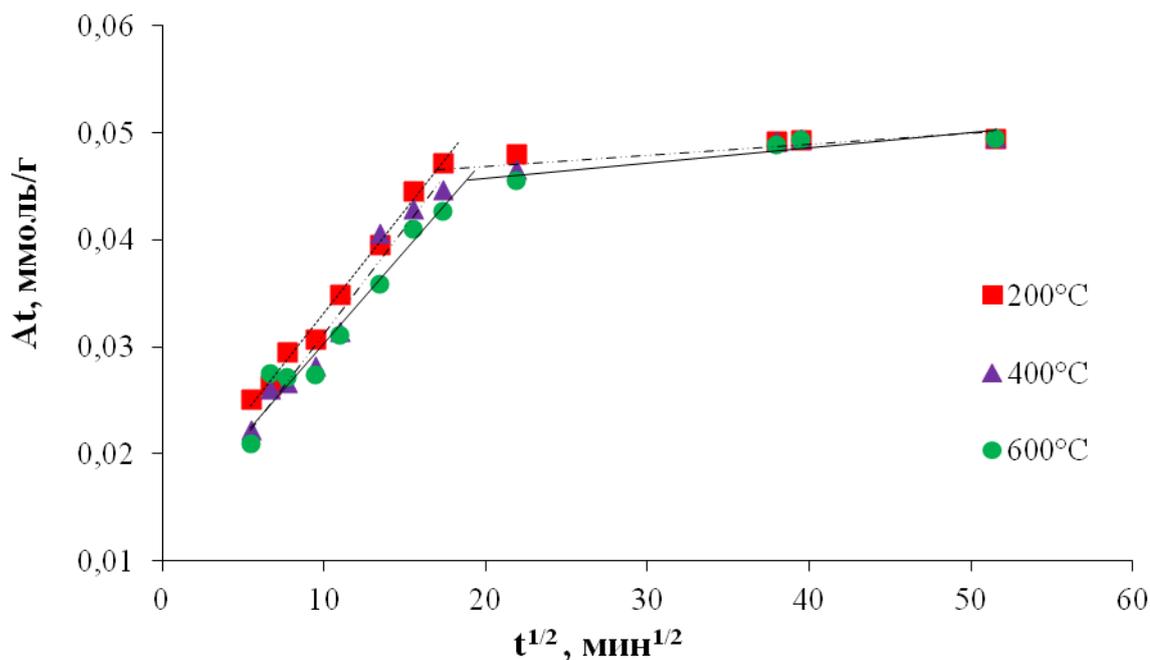


Рис. 3.21. Зависимость  $A_t - t^{1/2}$  при сорбции конго красного из водного раствора на продуктах термической деструкции  $MgAlCO_3$  СДГ

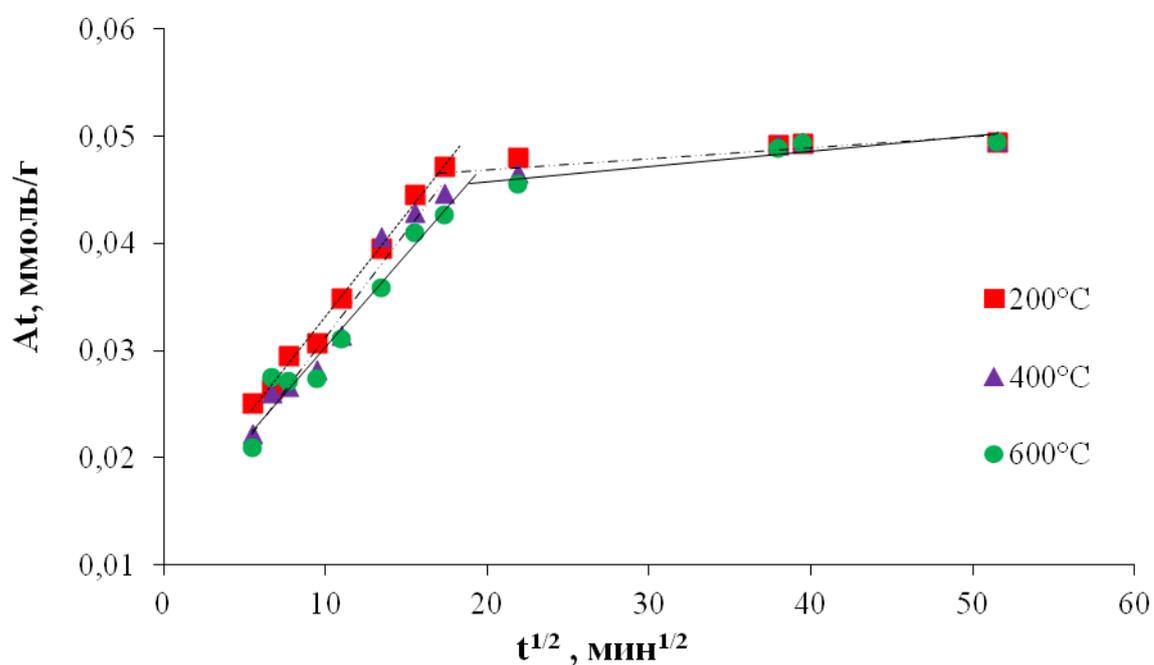


Рис. 3.22 Зависимость  $A_t - t^{1/2}$  при сорбции конго красного из водного раствора на  $MgFeNO_3$  СДГ и продуктах его термической деструкции

Полученные кинетические кривые сорбции анионов конго красного слоистыми двойными гидроксидами и продуктами их термической деструкции в указанных координатах представляют собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются близкими к линейным, затем через излом переходят к иной линейной функции. Отрезок от начала координат до начала излома относят к диффузии сорбата из раствора к поверхности поглотителя через пленку (внешнедиффузионная кинетика), второй участок – к диффузии в зерне [57]. Это означает, что процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, т.е. контролируется диффузией в пленке раствора и диффузией в зерне поглотителя.

Таким образом, обработка экспериментальных данных формальными кинетическими уравнениями показала, что в ходе процесса сорбции наблюдается суммарный эффект диффузии и химической реакции.

Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость СДГ, были построены изотермы сорбции ионов конго красного на примере  $MgAlNO_3$ ,  $MgAlCO_3$  и  $MgFeNO_3$  СДГ и продуктов термической деструкции при  $600^\circ C$ . Время сорбции составляло 1560 мин для  $MgAl$ - СДГ и 150 мин для  $MgFe$ -СДГ (рис.3.23. -3.28). Для описания процесса сорбции были использованы модели Ленгмюра (Приложение 1) и Фрейндлиха (Приложение2).

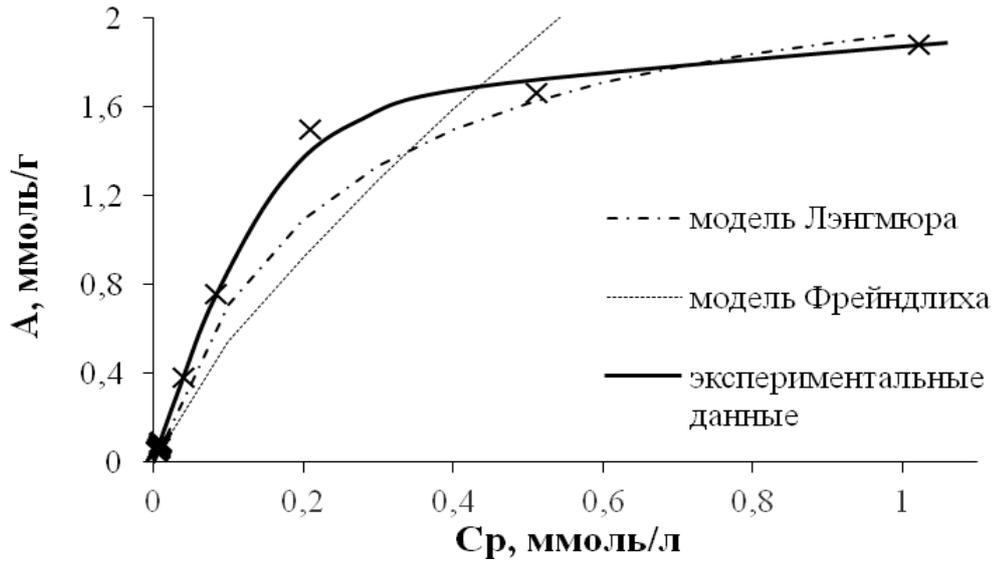


Рис.3.23. Изотерма сорбции ионов конго красного  $MgAlNO_3$  СДГ

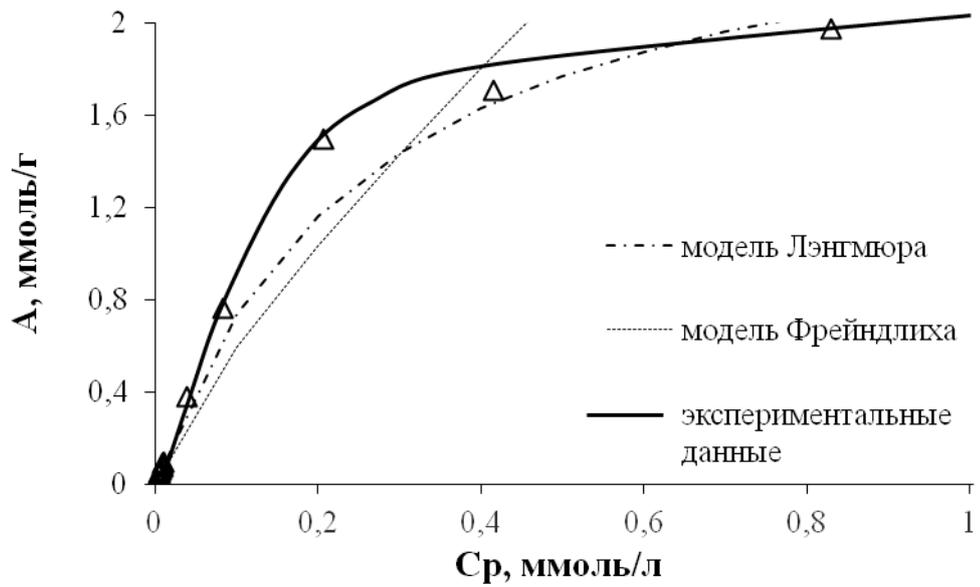


Рис. 3.24. Изотерма сорбции конго красного  $MgAlCO_3$  СДГ

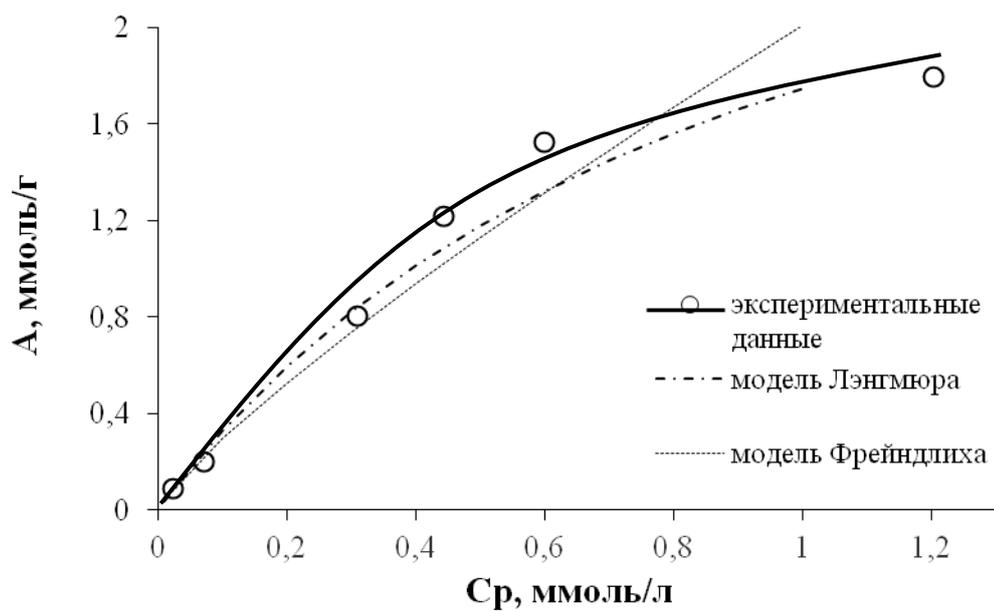


Рис.3.25. Изотерма сорбции конго красного  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ

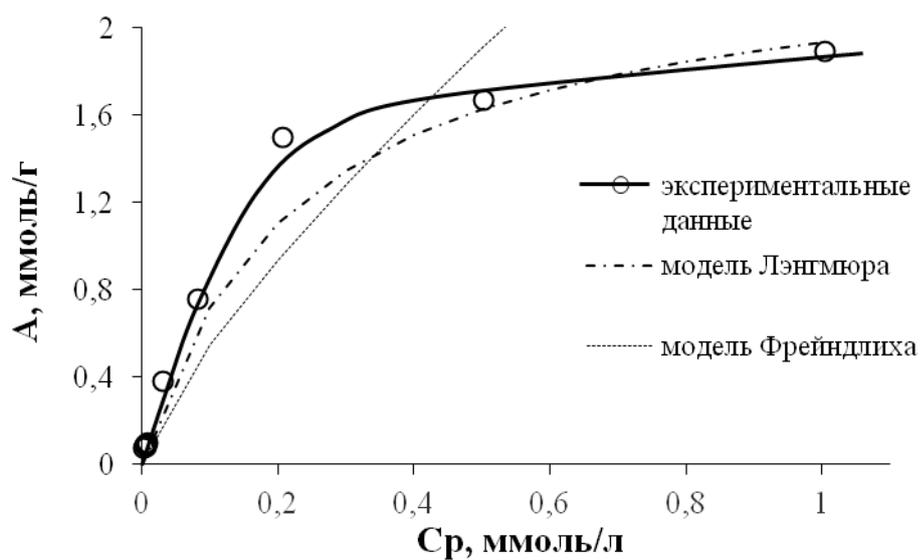


Рис.3.26. Изотерма сорбции ионов конго красного  $\text{MgAlNO}_3$  СДГ термически обработанного при  $600^\circ\text{C}$

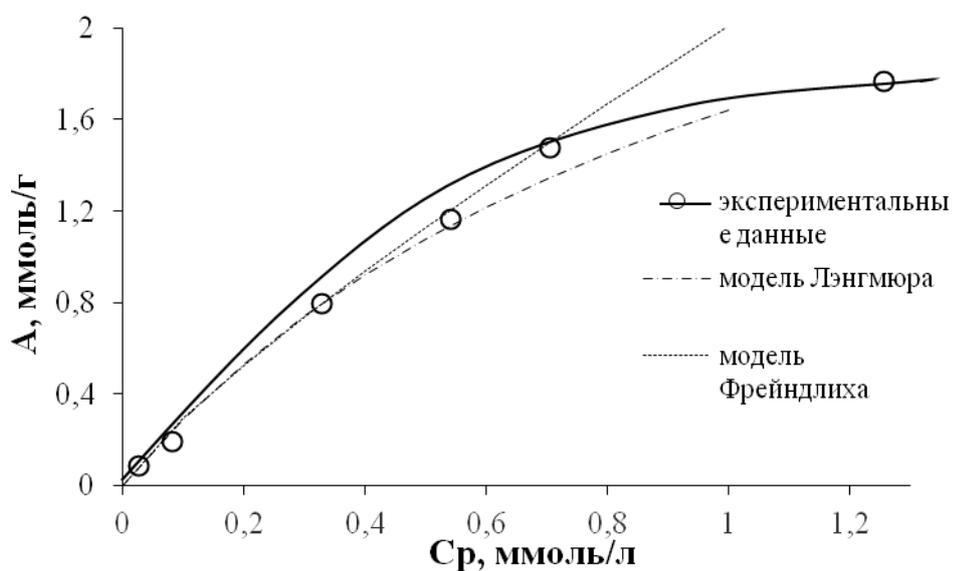


Рис.3.27. Изотерма сорбции ионов конго красного  $\text{MgFeNO}_3$  СДГ термически обработанного при  $600^\circ\text{C}$

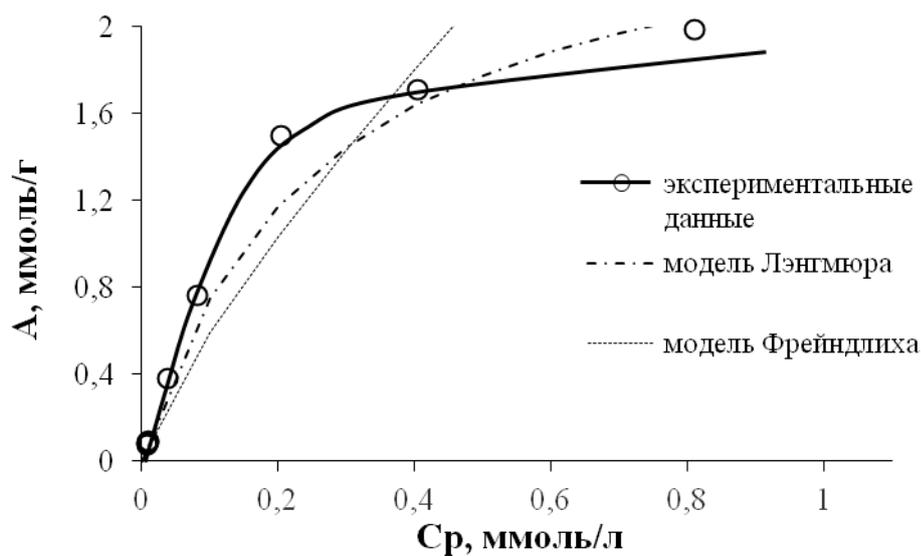


Рис.3.28. Изотерма сорбции ионов конго красного  $\text{MgAlCO}_3$  СДГ термически обработанного при  $600^\circ\text{C}$

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс сорбции анионов конго красного на  $\text{MgAl}$  СДГ лучше описывается моделью Ленгмюра в указанном интервале концентраций. Для  $\text{MgFeNO}_3$  сорбция лучше описывается моделью Фрейндлиха. Аналогичная тенденция

наблюдается для описания процесса сорбции конго красного продуктами термической деструкции указанных СДГ при 600°C

Для того, чтобы сделать выводы о механизме сорбции (ионообменная, поверхностная) был выполнен РФА анализ образцов СДГ после сорбции конго красного. Порошковые дифрактограммы представлены на рис. 3.29 – 3.31.

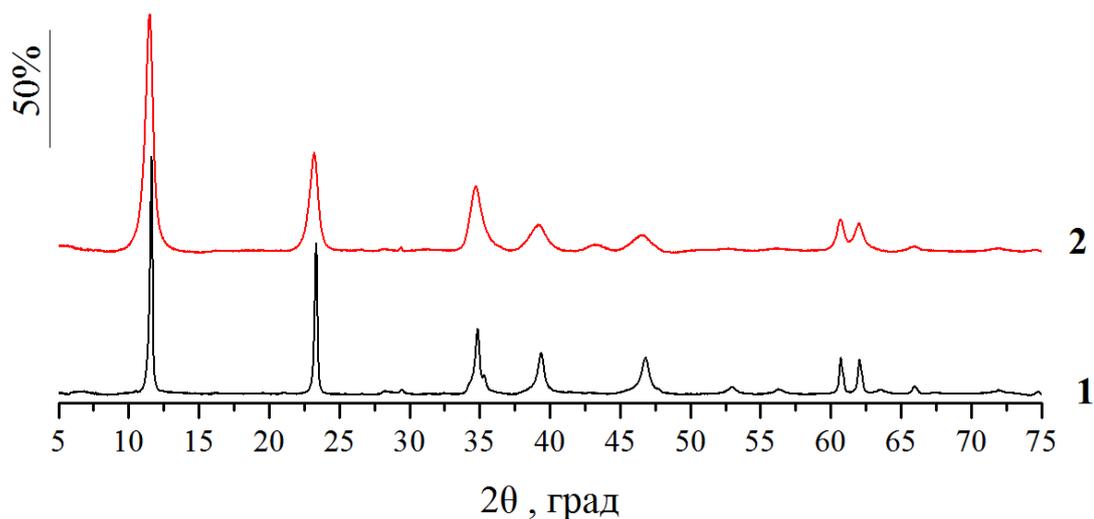


Рис. 3.29. Порошковые дифрактограммы образцов MgAlCO<sub>3</sub> термически обработанного при 600°C после достижения сорбционного равновесия (2) в сравнении с исходным СДГ (1)

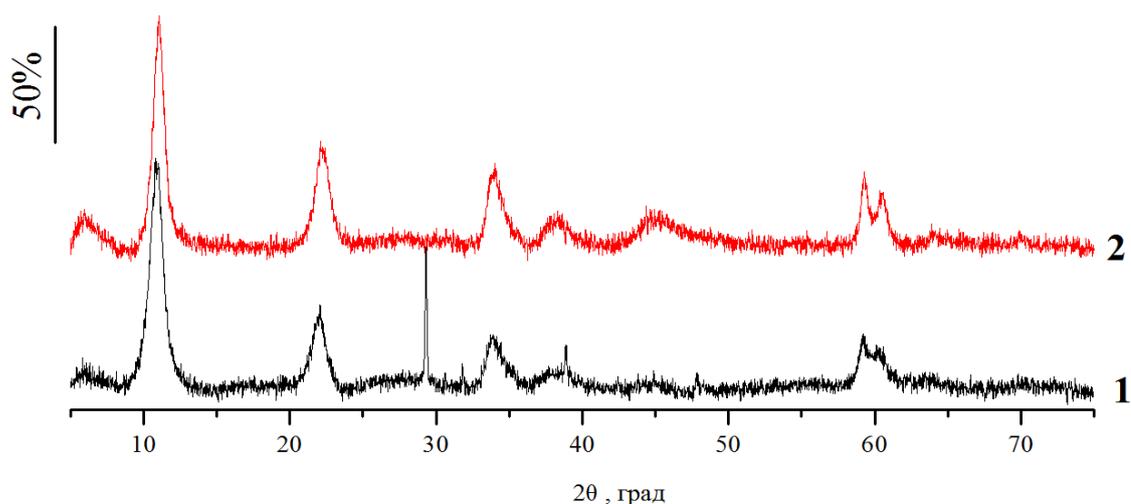


Рис. 3.30. Порошковые дифрактограммы образцов СДГ: MgFeNO<sub>3</sub> исходного (1) и после достижения сорбционного равновесия (2)

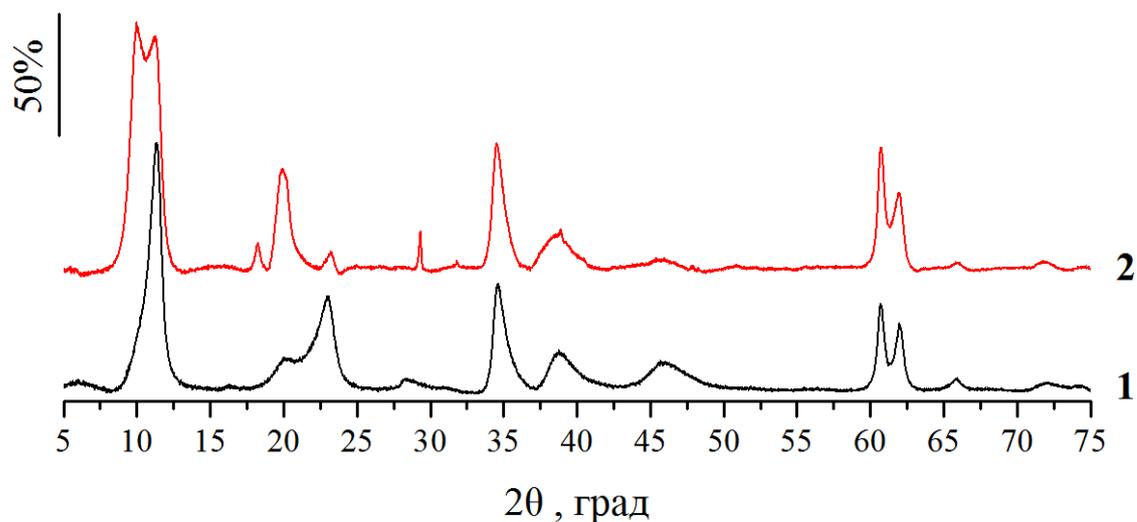


Рис. 3.31. Порошковые дифрактограммы образцов  $\text{MgAlNO}_3$  исходного (1) и после достижения сорбционного равновесия (2)

В таблице 3.2. приведены параметры кристаллической решетки, рассчитанные на основании данных рентгенофазового анализа, для исходных СДГ и отработанного сорбента.

Таблица 3.2.

Параметры кристаллической решетки СДГ

Сокращенное обозначение	c, Å	a, Å	c <sub>1</sub> *, Å	c <sub>2</sub> *, Å	a*, Å
$\text{MgAlCO}_3$	23,09	3,05	22,81	-	3,05
$\text{MgAlNO}_3$	23,12	3,05	26,67	23,42	3,05
$\text{MgFeNO}_3$	24,05	3,12	23,96	-	3,12

\* после сорбции

Согласно представленным данным процесс сорбции для образца  $\text{MgAlCO}_3$  сопряжен процессом восстановления слоистой структуры. Предположительно межслоевое пространство преимущественно заполняют гидроксид-ионы или карбонат-ионы, присутствующие в дистиллированной воде. В случае образца  $\text{MgAlCO}_3$  после сорбции параметр кристаллической решетки  $c_1^*$  практически не меняется по сравнению с величиной данного параметра ( $c$ ) для исходного образца СДГ, что может свидетельствовать о поверхностной сорбции за счет электростатического взаимодействия, либо неспецифической сорбции. Допускается возможность интеркаляции анионов конго красного в межслоевое пространство, но в незначительном количестве.

В связи с тем, что существенных изменений в значении параметра  $c$  для образца  $\text{MgFeNO}_3$  после сорбции конго красного не наблюдается, можно предположить, что в данном случае основным механизмом сорбции также является поверхностная сорбция.

В случае образца  $\text{MgAlNO}_3$ -СДГ основным механизмом сорбции является ионообменная сорбция. Об этом свидетельствует появление дополнительных сигналов, отвечающих базальным отражениям (003) (009) при углах порядка 9-10° и 20° по оси  $2\theta$ , соответственно. Можно заключить что в образце после сорбции присутствует две фазы: фаза СДГ в нитратной форме и фаза СДГ интеркалированного анионами конго красного, что подтверждает наличие в области 9-12 °2 $\theta$  двух перекрывающихся сигналов. СДГ в нитратной форме соответствует параметр кристаллической решетки  $c_2^*$ , приведенный в таблице 3.2 и близкий по своему значению к исходному СДГ ( $c$ ). СДГ интеркалированный анионами конго красного характеризуется большим по сравнению с исходным СДГ параметром кристаллической ячейки ( $c_1^*$ ). Это согласуется с литературными данными [38].

Экономически важным аспектом в практическом использовании сорбентов является способность к регенерации. Была проведена оценка возможности повторного использования сорбентов на основе СДГ. Из-за

сложности удаления красителя десорбционными процессами, регенерацию осуществляли термической обработкой. Анализ данных кинетических кривых изотерм сорбции конго красного на СДГ и продуктах их термической обработки показал, что при прокаливании до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  не происходит существенного снижения сорбционной емкости и скорости процесса сорбции. В связи с этим для регенерации продукты, полученные после адсорбции, прокаливали при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении час и далее повторно использовали в процессе сорбции. Данные представленные на рис. 3.32 демонстрируют хорошую способность к термической регенерации образцов после сорбции. Степень извлечения красителя регенерированными образцами снижается не значительно с увлечением числа циклов использования. Наибольшую стабильность продемонстрировал образец  $\text{MgAlNO}_3$  снижение сорбционной емкости по отношению к красителю конго красному составило лишь 14,7% после 5-и циклов использования. Для образцов  $\text{MgAlCO}_3$  и  $\text{MgFeNO}_3$  снижение адсорбционной емкости после 5-и циклов использования составило 19,3% и 30,9%, соответственно.

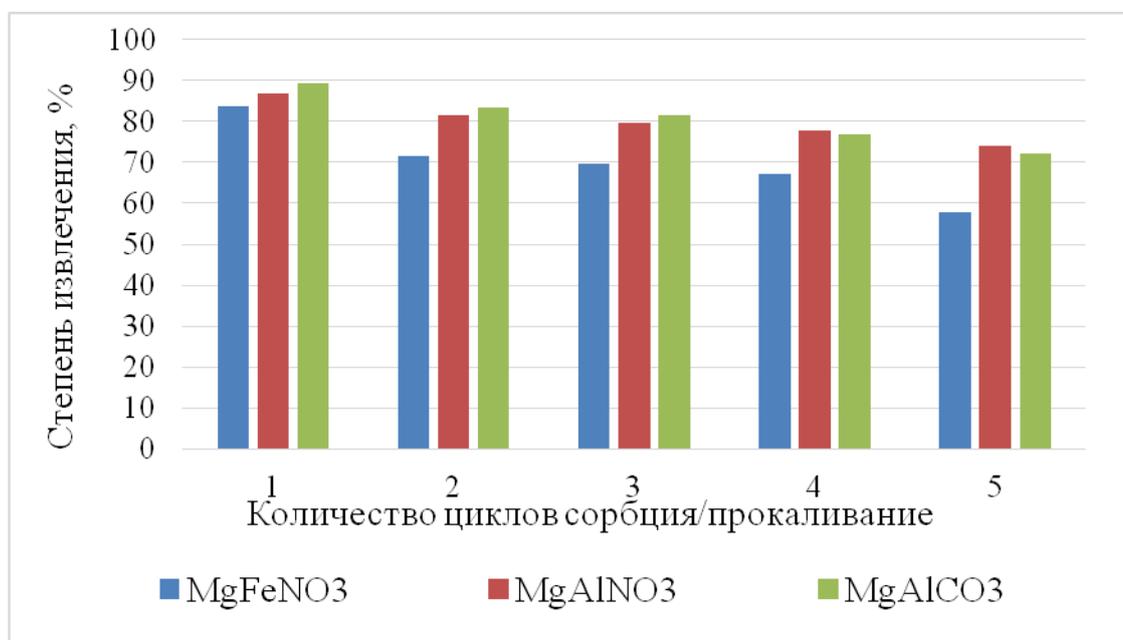


Рис. 3.32. Диаграмма зависимости степени извлечения (%), от количества циклов сорбция/ прокаливание.

Снижение сорбционной способности может быть связано с наличием продуктов термического разложения конго красного, которые были включены в смешанные оксиды металлов после термической и, вероятно, блокируют активные центры на поверхности сорбента. Более того, многократная термическая обработка приводит к снижению способности к реконструкции прокаленных материалов, таким образом уменьшая сорбционную способность сорбентов.

Можно заключить, что образцы СДГ являются подходящими сорбентами для извлечения анионного красителя конго красного из водных растворов.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция анионного красителя конго красный магний-алюминиевым и магний-железным слоистыми двойными гидроксидами типа гидроталькита в нитратной форме и продуктах их термической деструкции (СДО) при трёх температурах. Дано кинетическое и равновесное описание процессов.

2. Полученные кинетические данные проанализированы при помощи моделей диффузионной и химической кинетики. Установлено, что в процессе сорбции конго красного на СДГ и СДО вклад в общую скорость процесса вносит как пленочная диффузия, так и диффузия в зерне сорбента.

3. Показано, что кинетическое уравнение псевдо-второго порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные сорбции конго красного. Рассчитаны константы скорости сорбции конго красного на СДГ и СДО.

4. В случае сорбции на СДГ в карбонатной форме основной вклад вносит поверхностная сорбция за счет электростатического взаимодействия, либо неспецифической сорбции. В случае  $MgAlNO_3$  СДГ к данным механизмам добавляется ионообменная сорбция.

5. Показано, что экспериментальные данные в случае сорбции конго красного СДГ и СДО в изучаемом концентрационном диапазоне удовлетворительно описываются уравнением изотермы Фрейндлиха и Ленгмира.

6. Дана оценка возможности повторного использования сорбентов на основе СДГ. Показано, что термическая обработка при  $600^\circ\text{C}$  позволяет регенерировать сорбент, при этом наблюдается некоторое снижение сорбционной ёмкости.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides // *Structure and Bonding*. 2006. V.119. P. 1–87.
2. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. Pd-Содержащие слоистые двойные гидроксиды в катализе реакций кросс-сочетания в водных средах // *Научный альманах*. 2016. № 9-2. С. 120–127.
3. Gintert M.J., Jana S.C., Miller S.G. A novel strategy for nanoclay exfoliation in thermoset polyimide nanocomposite systems // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 4166-4173.
4. Бельская О.Б., Бакланова О.Н., Леонтьева Н.Н. Механомеханический синтез LiAl-слоистых двойных гидроксидов, предшественников оксидных носителей и катализаторов основного типа // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 5-й международной научно-технической конференции*. – Омск, 2015. – С. 9 – 10.
5. Воронцова О.А. Физико-химические и каталитические свойства железо- и скандий содержащих слоистых гидроксидов: Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Москва, 2008. – 23 с.
6. Solovov V., Kovalenko V., Nikolenko N., Kotok V., Vlasova E. Influence of temperature on the characteristics of Ni (II), Ti (IV) layered double hydroxides synthesised by different methods // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. V. 85. P. 16 – 22.
7. Tronto J., Bordonal C.A. Conducting Polymers // *Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites*. 2013. V. 31. P. 1–31.
8. Roman M.S., Holgado M.J. Intercalation of Phenylalanine, Isocoumarin and Ochratoxin A (OTA) into LDH's // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 55. P. 52–62.

9. Carrado K.A. Layered double hydroxides (LDHs) // *Solid State Ionics*. 1988. V. 26. P. 77–86.
10. Cao F., Wang, Y., Ping Q., Liao, Z. Zn–Al–NO<sub>3</sub>-layered double hydroxides with intercalated diclofenac for ocular delivery // *International Journal of Pharmaceutics*. 2011. V. 404. P. 250–256.
11. Norihiro M., Ryota H., Takayuki M. Synthesis of Layered Double Hydroxide by Co-Precipitation Method from Ca<sup>2+</sup>–Mg<sup>2+</sup>–Al<sup>3+</sup> Mixed Solution and its Removal Property of Toxic Anions // *Kagaku kogaku ronbunshu*. 2012. P. 234–241.
12. Степанова Л. Н. Исследование закономерностей закрепления анионных комплексов платины на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов: Дисс. канд. хим. наук. - Омск, 2014. – 164 с.
13. Valente J.S., Prince J.E., Maubert A.M. Thin films of multimetallic layered double hydroxides obtained by the sol-gel method // *Mater. Chem*. 2009. V. 21. P. 5826–5835.
14. Tichit D., Lorret O., Coq B., Prinetto F., Ghiotti G. Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. P. 213–220.
15. Лобинский А.А. Синтез методом ионного наслаивания и исследование наноразмерных кристаллов металл-кислородных соединений, содержащих марганец, кобальт или никель: Автореф. дисс. канд. хим. наук.- Санкт-Петербург, 2016. -16 с.
16. Zhang X., Li S. Mechanochemical approach for synthesis of layered double hydroxides // *Appl. Surf. Sci*. 2013. V. 274. P. 158–163.
17. Xu Z.P., Lu G.Q. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Chem. Mater*. 2005. V. 17. P. 1055–1062.
18. Леонтьева Н.Н., С.В. Черепанова, В.А. Дроздов. Терморазложение слоистых двойных Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga гидроксидов:

структурные особенности гидроксидных дегидратированных и оксидных фаз // Структурная химия. 2014. Т. 55. № 51. С. 145–162.

19. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Румер И.А., Гредина И.В. Сорбция  $^{60}\text{Co}$  на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 232–236.

20. Журавлев И.З., Рандаревич Л.С., Стрелко В.В. и др. Структурно-сорбционные свойства термически-модифицированных слоистых двойных гидроксидов Mg-Fe (III) // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75. № 1. С. 23 – 37.

21. Бутенко Е.О., Капустин А.Е. Управление структурой и поверхностью слоистых двойных гидроксидов // Первый независимый научный вестник. 2015. № 4-1. С. 94–99.

22. Kovanda F., Maryskova Z., Kova P. Thermal decomposition of layered double hydroxides Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga: Structural features of hydroxide, dehydrated, and oxide phases // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 3329 – 3335.

23. Li F., Duan X., In X. Duan. Applications of layered double hydroxides. Structure and bonding Springer. 2006. V. 119. P. 193 – 223.

24. Matei A., Biijega R., Nedelcea A., Vlad A. Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) and their derived mixed oxides grown by laser techniques // Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 5308–5311.

25. Гороховский А.В., Никитюк Т.В., Третьяченко Е.В. Трибологические свойства двойных слоистых гидроксидов системы Zn–Cr– $\text{NO}_3$  // Фундаментальные исследования. 2013. №10. С. 1063 – 1067.

26. Awad H., Walid N. Material properties of nanoclay PVCComposites// Polymer. 2009. Vol. 50. P. 1857–1867.

27. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез двойных слоистых гидроксидов для повышения огнестойких свойств нанокomпозитов на основе пластифицированного поливинилхлорида // Успехи химии. 2009. № 9. С. 100–104.

28. Старух Г.Н., Будзинская В.Л. Физико-механические свойства органо-неорганических композитов на основе полиуретана, силиката натрия и Zn-Al слоистых двойных гидроксидов // Химия и физика поверхности. 2018. №2. С. 124-133.
29. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // Clays and Clay minerals. 1983. V. 31. P. 305 – 311.
30. Goh K., Lim T., Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review// Water Research. 2008. P. 1343 – 1368
31. Jun H., Zhiliang Z., Hongtao L., Yanling Q. Effect of metal composition in lanthanum-doped ferric-based layered double hydroxides and their calcined products on adsorption of arsenate// RSC Adv. 2014. V. 4. P. 5156–5164.
32. Соколова М.М., Томчук Т.К., Черанева Л.Г. Извлечение ионов бора из растворов с помощью сорбентов на основе двойных гидроксидов металлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2013. С. 144-154.
33. Srilakshmi C., Thirunavukkarasu T. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution // Inorganic Chemistry Communications. 2019. V.4. P. 107–117.
34. Huang W., Yu X., Li D. Adsorption removal of Congo red over flower-like porous microspheres derived from Ni/Al layered double hydroxide // RSC Advances. 2015. V.5. P. 84937–84946.
35. Lafi R., Charradi K., Djebbi M., Amara A. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide//Advanced Powder Technology. 2016. V. 27. P. 232–237.
36. Hassani K., Beakou B., Kalnina D., Oukani E., Anouar A. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye

Methyl Orange: A comparative study // *Applied Clay Science*. 2017. V. 140. P. 124–131.

37. Lunhong A., Zhang C, Meng L. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal Synthesized MgAl Layered Double Hydroxide// *Chem. Eng.* 2011. V. 56. P. 4217–4225

38. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A., Barriga C. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides // *Applied Clay Science*. 2017. V. 143. P. 142–150.

39. Gareth R., Aamir W. Khan Mechanistic and Kinetic Studies of Guest Ion Intercalation into Layered Double Hydroxides Using Time-Resolved, In-situ X-ray Powder Diffraction // *Struct. Bond.* 2005. V. 119. P. 161–192.

40. Бутенко Э.О. Изменение структуры слоистых двойных гидроксидов  $Mg_xAl_2(OH)_2$ , при адсорбции органических соединений // *Журнал структурной химии*. 2011. Т. 52. № 2. С. 444–446 .

41. Starukh G.N. Zn-Al layered double hydroxides for adsorption and photocatalytic removal of cationic dye // *Physics and Technology of Surface*. 2016. V. 7. P. 379–388

42. Популяхова, Н.Н. Эффективный сорбент для динамического извлечения ионов // *Изв. высш. учеб. заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2009. Т.52. №9. С. 98–101.

43. Популяхова, Н.Н. Прогнозирование ионообменных свойств неорганических сорбентов // *Изв. высш. учеб. заведений: Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52. № 8. С. 12–15

44. Liang X., et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. V. 433. P. 122–131.

45. Li S., Bai H., Wang J. et al. Removal of U(VI) from aqueous media with layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions // Chem. Eng. 2012. V. 194. P. 372–380.
46. Кулюхин С. А., Красавина Е. П., Румер И. А.. Сорбция  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  и  $^{137}\text{Cs}$  на слоистых двойных гидроксидах Mg-Ln (Ln = Ce, Pr, Sm, Gd) из водных растворов// Радиохимия. 2013.Т. 55. № 6. С. 507–511.
47. Пшинко Г. Н., Пузырная Л. Н., Яцик Б. П., Косоруков А. А. Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексацианоферрат(II)-ионами // Радиохимия. 2015. С. 526–530.
48. Vasilios A. Sakkas, Islam A., Stalikas C. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 175. P. 33–44.
49. Srilakshmi C., Thirunavukkarasu T. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution // Inorganic Chemistry Communications. 2019. V. 150. P. 107-110.
50. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
51. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Applications of Layered Double Hydroxides // Catal. Today. 1991. V.11. P.173–301.
52. Arizaga C., Wypych, F., Barraza C. Reversible intercalation of ammonia molecules into a layered double hydroxide structure without exchanging nitrate counter-ions // Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 2324–2328.
53. Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., Cool P., Vansant E.F. Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. P. 3477 – 3481.

54. Пискарева В.А., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита: Выпускная квалификационная работа. - Белгород. 2017. - 56 с.
55. Ho Y.S., Kay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochemistry*. 1999. V. 34. P. 451–465.
56. Wu F., Tseng R., Juang R. Removal of Direct Yellow 27 Dye by Ionic Flocculation: The Use of an Environmentally Friendly Surfactant // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 150. P. 366–373.
57. Алосманов Р.М. Исследование кинетики ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. № 3. С. 427 – 432.
58. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. М.: Изд-во Химия, 1976. 286 с.

### Результаты линеаризации Модели Ленгмюра

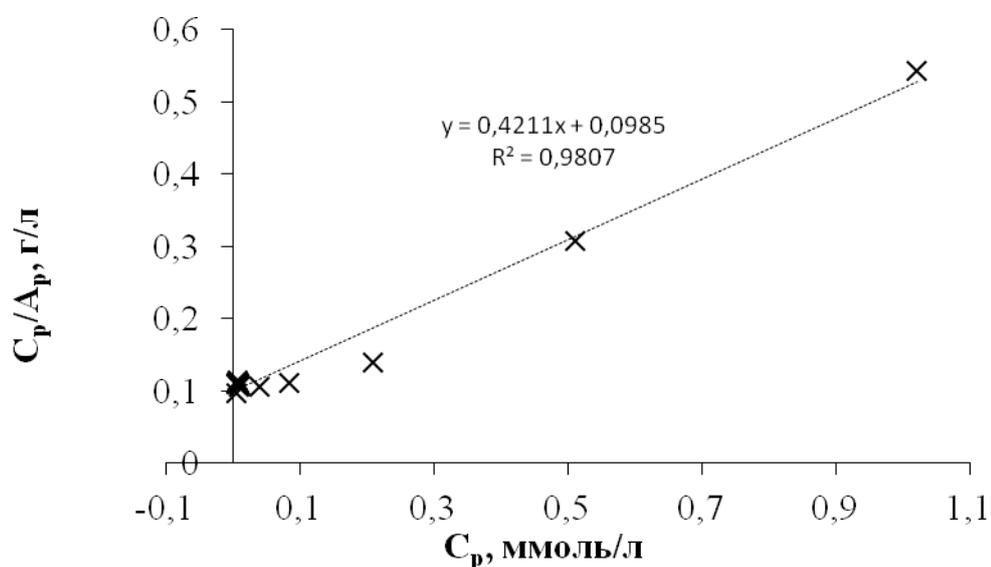


Рис. 1. Зависимость  $C_p/A_p - C_p$  для сорбции ионов конго красного  $MgAlNO_3$  СДГ

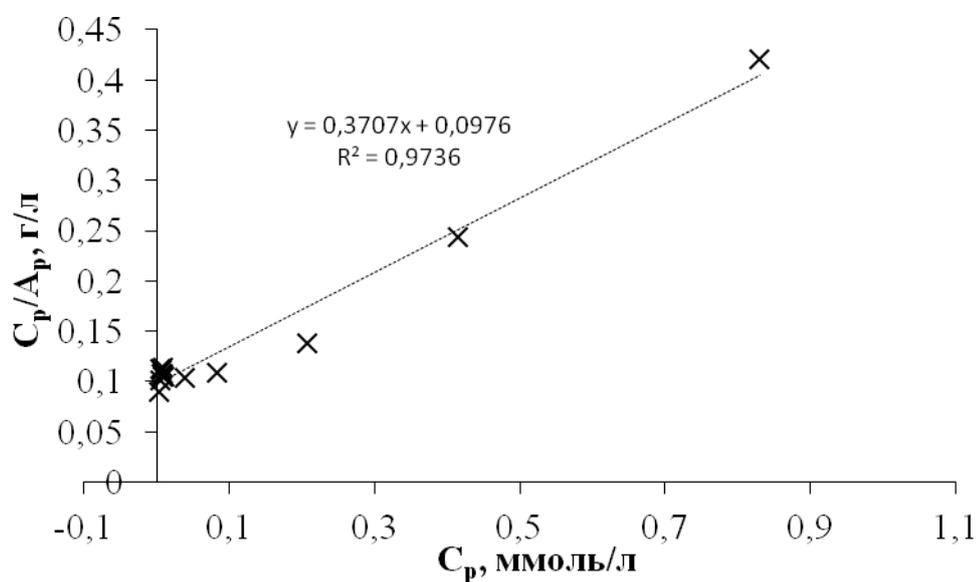


Рис.2. Зависимость  $C_p/A_p - C_p$  для сорбции конго красного  $MgAlCO_3$  СДГ

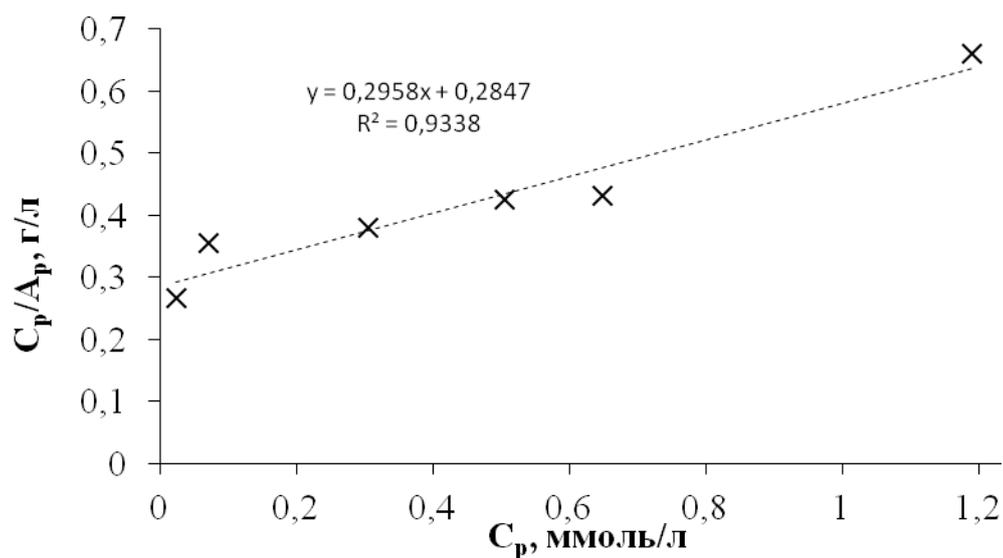


Рис. 3. Зависимость  $C_p/A_p - C_p$  для сорбции конго красного MgFeNO<sub>3</sub> СДГ

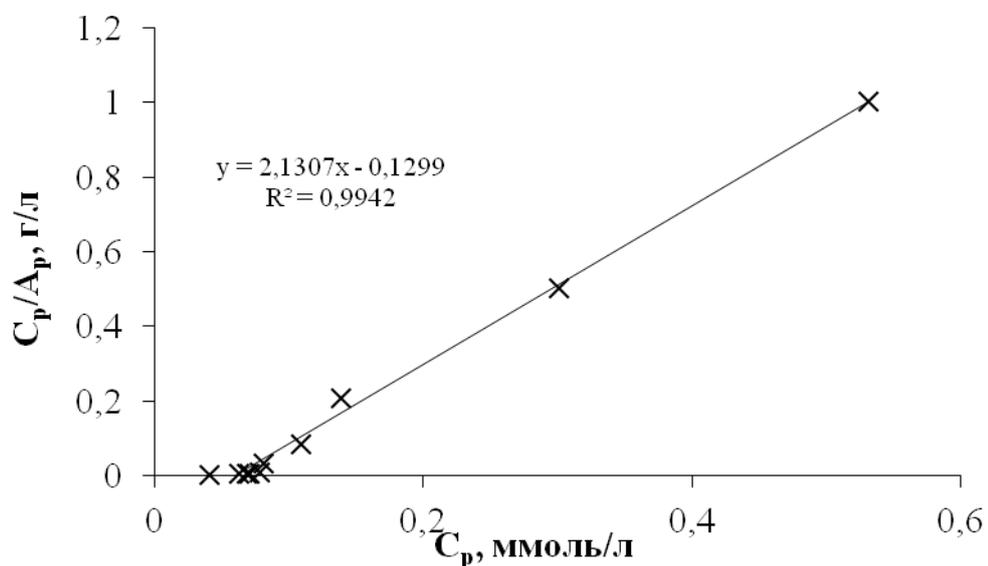


Рис.4. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного MgAlNO<sub>3</sub> СДГ термически обработанного при 600°C

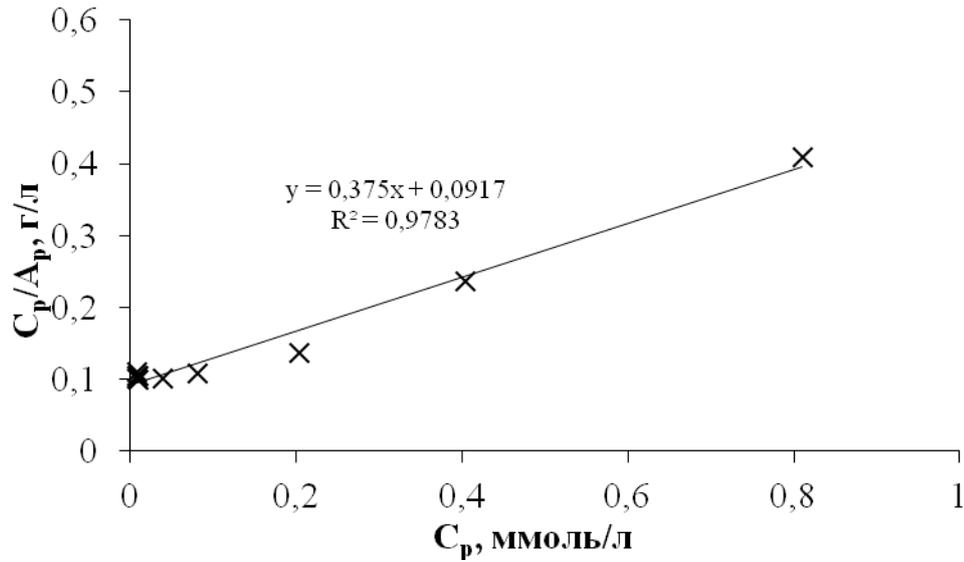


Рис.5. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного  $MgAlCO_3$  СДГ термически обработанного при  $600^\circ C$

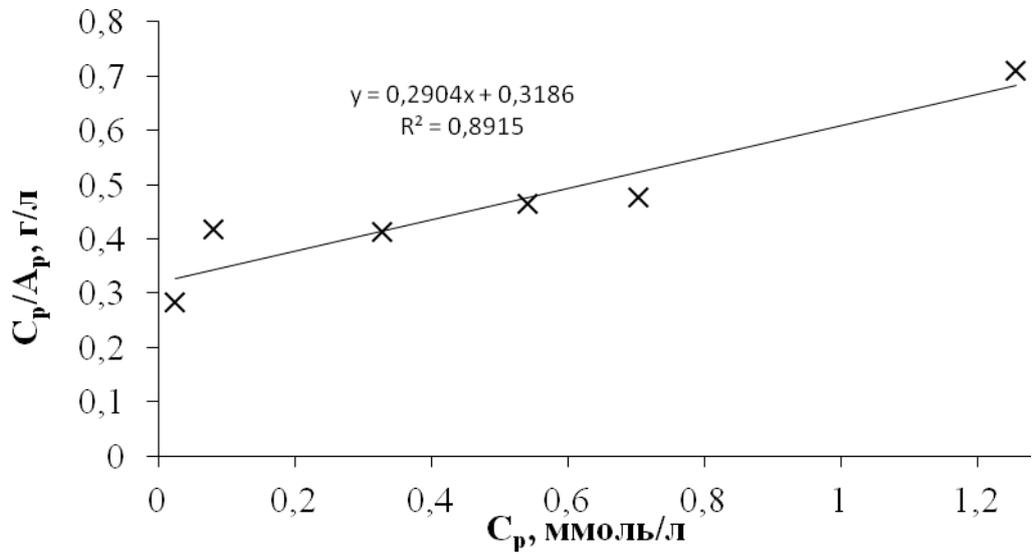


Рис. 6. Зависимость  $C_p/A_p - C_p$  для сорбции конго красного  $MgFe NO_3$  СДГ, термически обработанного при  $600^\circ C$

## Результаты линеаризации модели Фрейндлиха

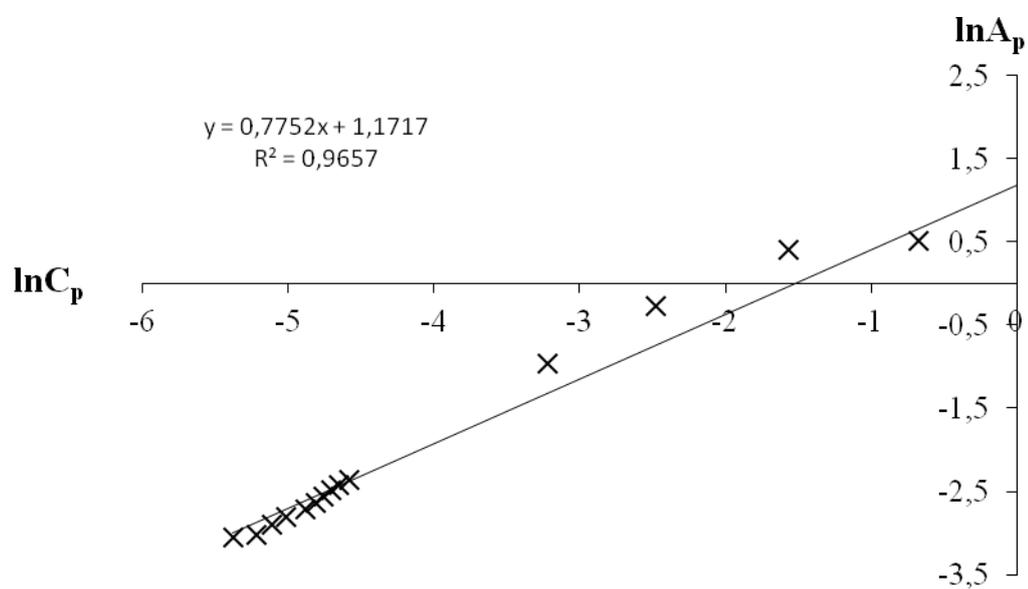


Рис. 1. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции ионов конго красного  $MgAlNO_3$  СДГ

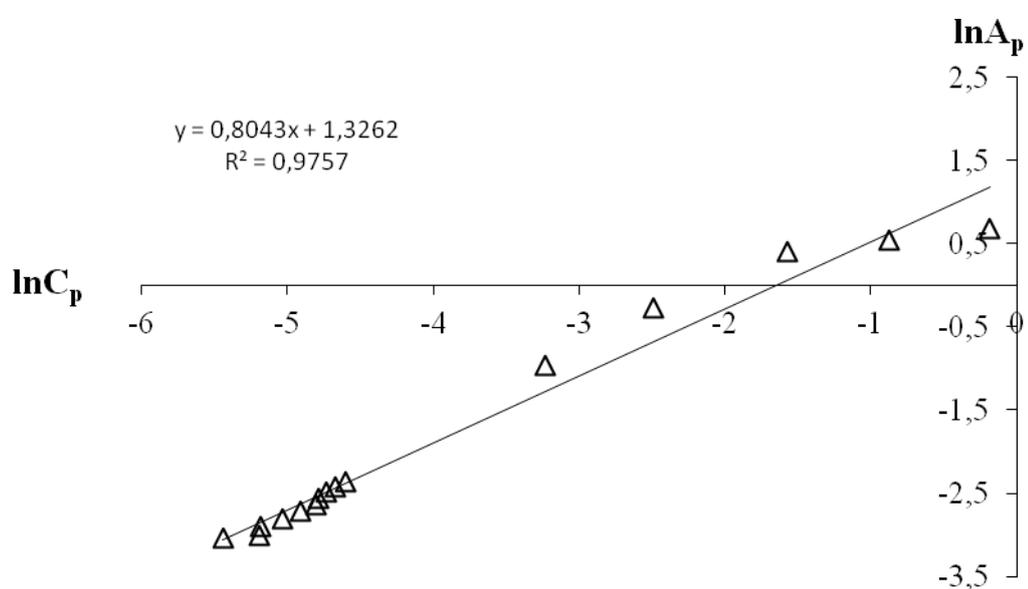


Рис.2. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного  $MgAlCO_3$  СДГ

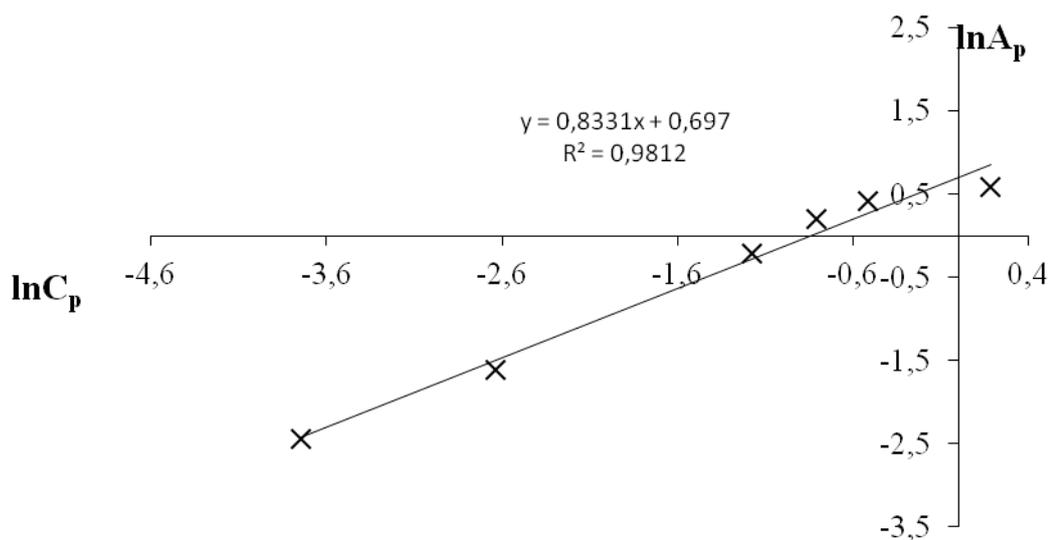


Рис. 3. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного MgFe NO<sub>3</sub> СДГ

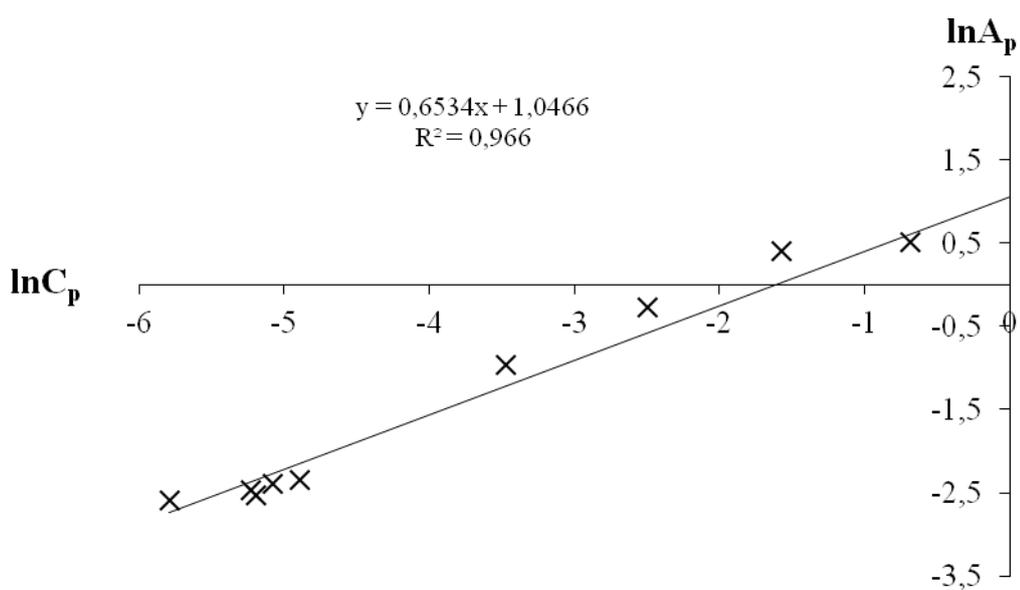


Рис. 4. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного MgAlNO<sub>3</sub> СДГ термически обработанного при 600°C

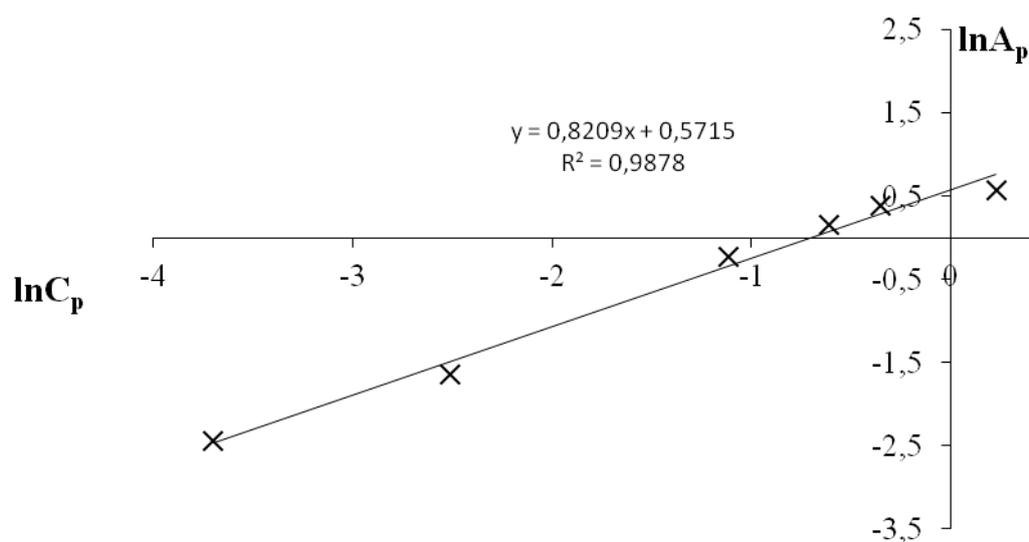


Рис. 5. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного  $MgFeNO_3$

СДГ термически обработанного при  $600^\circ C$

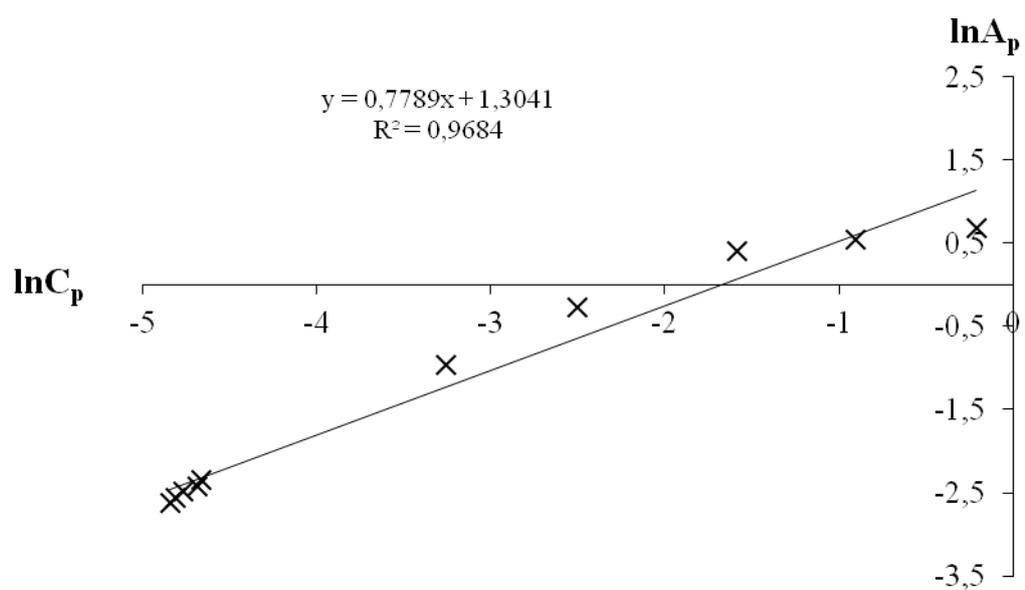


Рис. 6. Зависимость  $\ln A_p - \ln C_p$  для сорбции конго красного  $MgAlCO_3$

СДГ термически обработанного при  $600^\circ C$