



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Laura Jefimovaitė**

**Vienalaikės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo  
hidrotalcitu tyrimas**

**Baigiamasis magistro projektas**

**Vadovas**

Lekt. dr. Agnė Bankauskaitė

**KAUNAS, 2018**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Vienalaikės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo  
hidrotalcitu tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**Vadovas**

Lekt. dr. Agnė Bankauskaitė

**Recenzentas**

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

**Projektą atliko**

Laura Jefimovaitė

**KAUNAS, 2018**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E. Valatka

Suderinta: 2018-04-11  
Silikatų technologijos katedros vedėjas  
Prof. R. Kaminskas

Įsakymo Nr. ST18-F-02-3, 2018-04-11

*Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio*  
**MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Išduota studentei Laurai Jefimovaitėi

1. Projekto tema: Vienalaikės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo hidrotalcitu tyrimas
2. Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas:

Ištirti pradinės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje ir adsorbcijos temperatūros įtaką šių jonų terpmuisi į hidrotalcito kristalų struktūrą.

Darbo uždaviniai:

Ištirti pradinės pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaką hidrotalcito adsorbcinėms savybėms. Įvertinti reakcijos temperatūros įtaką hidrotalcito adsorbcinei gebai  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonams. Eksperimentiniams duomenims pritaikyti adsorbcijos mechanizmą aprašantį kinetinį modelį

3. Projekto sudėtinės dalys:

- 3.1 Įvadas
- 3.2 Literatūrinių duomenų analizė;
- 3.3 Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika;
- 3.4 Rezultatai ir jų aptarimas;
- 3.5 Išvados;
- 3.6 Literatūros sąrašas;

Užduoties išdavimo data 2018-04-10

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2018-06-01

Vadovas: lekt. dr. A. Bankauskaitė, 2018-05-28

Užduotį gavau, studentė: Laura Jefimovaitė, 2018-04-10



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Cheminė technologijos fakultetas

(Fakultetas)

**Laura Jefimovaitė**

(Studento vardas, pavardė)

**Chemijos inžinerija, 621H81004**

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Vienalaikės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo hidrotalcitu tyrimas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2018 m. birželio mėn. 1 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Lauros Jefimovaitės**, Baigiamasis projektas tema „Vienalaikės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo hidrotalcitu tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## TURINYS

Santrauka .....	6
Summary .....	7
Santrumpos .....	8
Įvadas .....	9
1. Literatūros apžvalga .....	10
1.1 Pereinamųjų metalų jonų šalinimo iš vandeninių terpių technologijos .....	10
1.2 Adsorbcijos procesą įtakojantys veiksniai .....	15
1.3 Adsorbentai. Hidrotalcitas ir jam būdingos savybės.....	17
1.4 Hidrotalcito sintezė .....	20
1.5 Hidrotalcito panaudojimas sorbciniuose procesuose .....	22
2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai .....	25
2.1 Naudotos medžiagos .....	25
2.2 Tyrimų metodai.....	25
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	35
3.1 Pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaka hidrotalcito adsorbcinėms savybėms.....	35
3.2 Pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaka hidrotalcito stabilumui.....	40
3.3 Adsorbcijos temperatūros įtaka hidrotalcito adsorbcinėms savybėms .....	43
3.4 Adsorbcijos temperatūros įtaka hidrotalcito stabilumui .....	48
3.5 Pereinamųjų metalų jonų vienalaikės adsorbcijos hidrotalcitu kinetiniai parametrai.....	52
3.6 Hidrotalcito panaudojimo chemosorbento gamyboje rekomendacijos.....	56
3.7 Darbuotojų sauga ir sveikata.....	58
Išvados .....	65
Literatūros sąrašas.....	66

Jefimovaitė, Laura. Vienalaikės  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmo hidrotalcitu tyrimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Agnė Bankauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslu kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: *Hidrotalcitas, hidroterminė sintezė, adsorbcija, pereinamieji metalai.*

Kaunas, 2018. 71 p.

## SANTRAUKA

Šiame darbe tirta pradinės  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje ir adsorbcijos temperatūros įtaka šių jonų terpimuisi į hidroterminėmis sąlygomis (200 °C; 3 h;  $\text{Mg/Al} = 2$ ) susintetinto hidrotalcito kristalų struktūrą.

Nustatyta, kad hidrotalcito adsorbcijos gebai turi įtakos pradinė  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje. Ištirta, kad, didėjant minėtų pereinamųjų metalų jonų koncentracijai skystojoje terpėje nuo 0,375 iki 1,5 g/dm<sup>3</sup>, hidrotalcitas adsorbuoja beveik visus  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonus. Tačiau padidinus koncentraciją iki 3 g/dm<sup>3</sup>, hidrotalcito adsorbcijos geba minėtiems jonams mažėja, nes dėl skystosios terpės pH (pH = 3,09) yra ardoma šio junginio kristalų struktūra. Ištirta, kad hidrotalcito adsorbcinėms savybėms įtakos turi ir reakcijos temperatūra. Didėjant šio parametro vertei iki 45 °C, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  kinta nuo 0,375 iki 1,5 g/dm<sup>3</sup>, į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpia beveik visi  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonai (48,02 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g; 49,56 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g), o adsorbuotas  $\text{Co}^{2+}$  jonų kiekis siekia tik 41,38 mg  $\text{Co}^{2+}$ /g. Tuo tarpu padidinus  $c_{\text{Me}^{x+}}$  iki 3 g/dm<sup>3</sup>, į šio junginio kristalų struktūrą įsiterpia 84,80 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g, 96,84 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g ir 74,66 mg  $\text{Co}^{2+}$ /g. Pažymėtina, kad, esant didžiausiai pradinei pereinamųjų metalų jonų koncentracijai ir reakcijos temperatūrai, hidrotalcitas tampa nestabilus, nes po adsorbcijos proceso kartu su šiuo junginiu susidaro magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais minėtais jonais. Nustatyta, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis hidrotalcitas  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonus iš jų mišinio adsorbuoja pagal cheminę sąveiką, nes desorbuotų minėtų jonų kiekiai skystojoje terpėje nesiekia net 0,5 %. Šiuos rezultatus patvirtino atlikti kinetiniai skaičiavimai. Ištirta, kad  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu procesą tinkamai aprašo pseudo antrojo laipsnio (Ho) kinetinis modelis.

Jefimovaite, Laura. *Study on simultaneous adsorption of  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions by hydrotalcite*: Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor lekt. dr. Agnė Bankauskaitė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology science, Chemical engineering.

Key words: Hydrotalcite, hydrothermal synthesis, adsorption, transition metals.

Kaunas, 2018. 71 p.

## SUMMARY

In this work, the influence of the initial concentration of  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions mixture in liquid medium and adsorption temperature on the intercalation of mentioned ions into the crystal structure of hydrothermally treated hydrotalcite (200 °C, 3 h, Mg / Al = 2) were investigated.

It was found that the adsorption capacity of hydrotalcite strongly depends on the initial concentration of  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  or  $Cr^{3+}$  ions mixture in liquid medium. It was examined that, when the initial concentration of transition metal ions mixture in the aqueous solution was equal to 0.375 and 1.5 g/dm<sup>3</sup>, almost all  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions were intercalated into the crystal structure of hydrotalcite. However, in a solution with a highest initial concentration of heavy metal ions mixture ( $c_{Me^{x+}} = 3$  g/dm<sup>3</sup>), the adsorption capacity of hydrotalcite for mentioned ions decreased, because a lower pH value of solution (pH = 3,09) was obtained, which led to the partial destruction of the crystal structure of hydrotalcite. It was found that the stability and adsorption capacity of hydrotalcite also depends on the adsorption temperature. When the reaction temperature was increased to 45 °C and the initial concentration of transition metal ions mixture in liquid medium varied from 0.375 and 1.5 g/dm<sup>3</sup>, almost all (48.02 mg  $Cu^{2+}$ /g; 49.56 mg  $Cr^{3+}$ /g) copper and chromium ions were adsorbed by hydrotalcite, while the amount of intercalated cobalt ions in the crystal structure of hydrotalcite reached only 41.38 mg  $Co^{2+}$ /g. When the initial concentration of transition metal ions mixture in aqueous solution was equal to 3 g/dm<sup>3</sup>, hydrotalcite adsorbed 84.80 mg  $Cu^{2+}$ /g, 96.84 mg  $Cr^{3+}$ /g and 74.66 mg  $Co^{2+}$ /g. It was found that under these conditions hydrotalcite became unstable and after the adsorption process alongside this compound magnesium aluminum nitrate hydroxide hydrate with intercalated  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions was formed. It was determined that under all investigated experimental conditions  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions were adsorbed by chemical interaction, because the amount of desorbed transition metal ions in the solution do not exceed 0,5 %. These results were confirmed by kinetic calculations. It was found that adsorption process of  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions follows pseudo second (Ho) order kinetic model.

## Santrumpos

SDH – sluoksniuoti dvigubi hidroksidai

HT – hidrotalcitas

V – vanduo

K – kietoji medžiaga

V/K – vandens ir kietosios medžiagos santykis

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

VTA – vienalaikė terminė analizė

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

AAS – atominė absorbcinė spektrinė analizė

$R^2$  – reikšmingumo koeficientas

$q_e$  – adsorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyromis sąlygomis, mg/g

$q_{e(eksp.)}$  – adsorbuotos medžiagos kiekis, nustatytas eksperimentinėmis sąlygomis, mg/g

$q_{e(aps.)}$  – adsorbuotos medžiagos kiekis apskaičiuotas taikant kinetinį modelį, mg/g

$k_1$  – pseudo pirmojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui,  $\text{min}^{-1}$

$k_2$  – pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui,  $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$



## IVADAS

Viena didžiausių pastarųjų dešimtmečių žmonijos problemų yra tarša. Besivystant transporto, metalurgijos, energetikos ir daugeliui kitų pramonės šakų, didėja dirvožemio, gruntinio vandens bei kitų vandens telkinių užterštumas pereinamaisiais metalų jonais. Todėl labai svarbu sumažinti jų padarytą žalą, taikant efektyvias šių metalų jonų šalinimo iš vandeninių terpių technologijas. Viena iš jų yra adsorbicija. Šis metodas yra nebrangus, nesudėtingas ir aplinkai draugiškas. Tačiau, kaip ir kitose technologijose, jo eigą ir efektyvumą įtakoja daugelis veiksnių: skystosios terpės pH, reakcijos temperatūra, adsorbtyvo ir adsorbento prigimtis ir savybės.

Pastaraisiais metais vis didesnis dėmesys yra skiriamas pagrindiniam sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupės junginiui, hidrotalcitui ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), nes jam yra būdingos unikalios savybės: didelis savitojo paviršiaus plotas, geras terminis stabilumas, gebėjimas adsorbuoti tiek anijonus, tiek katijonus ir atminties efektas. Todėl hidrotalcitas yra plačiai taikomas adsorbicijos procesuose. Minėtos šio junginio savybės labai priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo. Dažniausiai hidrotalcitas sintetinamas bendrojo nusodinimo būdu, tačiau jis turi nemažai trūkumų: turi būti naudojamos vandenyje tirpios pradinės žaliavos (metalų druskos), turi būti kontroliuojama skystosios terpės pH, reakcijoms paskatinti sunaudojama nemažai cheminių reagentų (įvairūs nusodikliai), reikalingos papildomos produkto praplovimo stadijos (susidaro atliekos) ir kita. Dėl šių priežasčių, reikia ieškoti mažiau sudėtingų hidrotalcito sintezės būdų. Vienas iš jų yra hidroterminė sintezė.

Pažymėtina, kad dažniausiai adsorbicijos procesuose yra naudojamas termiškai suaktyvintas hidrotalcitas, o tik susintetinto hidrotalcito adsorbicinės savybės mažai tirtos. Todėl labai svarbu išsiaiškinti, kokią įtaką hidrotalcito adsorbicinėms savybėms ir stabilumui turi pradinė pereinamųjų metalų jonų koncentracija ir adsorbicijos temperatūra.

**Darbo tikslas** – ištirti pradinės  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje ir adsorbicijos temperatūros įtaką šių jonų terpimuisi į hidrotalcito kristalų struktūrą.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Ištirti pradinės pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaką hidrotalcito adsorbicinėms savybėms.
2. Įvertinti reakcijos temperatūros įtaką hidrotalcito adsorbicinei gebai  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonams.
3. Eksperimentiniams duomenims pritaikyti adsorbicijos mechanizmą aprašantį kinetinį modelį.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1 Pereinamųjų metalų jonų šalinimo iš vandeninių terpių technologijos

Viena opiausių XXI amžiaus aplinkosaugos problemų – vandens užterštumas organiniais ir neorganiniais taršos šaltiniais. Šiuos teršalus sudaro polikarbonatai, dažai, pereinamieji metalai ir daugelis kitų. Jų toksiškumas ir rizika sveikatai bei gyvajai gamtai yra ištirtas ir gerai žinomas, tačiau, esant didesniems jų kiekiams vandenyje, kenčia ne tik žmogus, bet ir gamta. Todėl daugelis mokslinių tyrimų yra orientuoti į efektyvų šių teršalų šalinimą arba jų imobilizavimą [1].

Pažymėtina, kad pereinamieji metalai yra vieni iš pagrindinių teršalų esančių vandenyje. Šiai grupei priklauso chromas, kobaltas, varis ir kiti. Daugelis šių metalų yra randami gamtoje, tačiau per pastaruosius dešimtmečius, dėl išaugusios popieriaus, metalurgijos, kalnakasybos, pesticidų pramonės bei kitos aplinką niokojančios veiklos pereinamieji metalai patenka į gamtą iš minėtų pramonės šakų su atliekomis. Svarbu paminėti, kad šie elementai yra toksiški, sukelia sveikatos sutrikimus net esant mažoms jų koncentracijoms, pavyzdžiui, pastarieji gali [2-4]:

- 1) nusėsti vidiniuose žmogaus ir gyvūnų organuose, ir sutrikdyti svarbiausias šių organų funkcijas;
- 2) pašalinti būtinus mineralus, užimant jų vietą organizme ir tokiu būdu sutrikdyti organų ar net ląstelių veiklą, sukelti genetinius pakitimus.

Dar didesnę nerimą kelia ir tai, kad pereinamieji metalai gamtoje neirsta, pasižymi dideliu patvarumu ir yra linkę kauptis tiek gamtoje, tiek gyvajame organizme.

Šių elementų toksiškumas, jų poveikis žmogaus sveikatai bei leistinos jų koncentracijos vandenyje pateiktos 1.1 lentelėje.

**1.1 lentelė.** Pereinamieji metalai ir jų poveikis žmogaus sveikatai [4-8]

<b>Pereinamasis metalas</b>	<b>Poveikis</b>	<b>Leistina koncentracija (mg/dm<sup>3</sup>)</b>
Arsenas	Sukelia bronchitą, dermatitą, galimas apsinuodijimas	0,02
Cinkas	Sukelia nervinės sistemos sutrikimus	15,0
Chromas	Sukelia nervinės sistemos sutrikimus, nuovargį, dirglumą	0,05
Gyvsidabris	Sukelia nervų sistemos sutrikimus, pasireiškia ankstyvų kūdikių gimimais, neišnešiojimais, sukelia daug fiziologinių sutrikimų – gingvitą, drebulį, parausta rankos ir kojos	0,01
Kadmis	Sukelia inkstų nepakankamumą, plaučių ligas, plaučių vėžį, kaulų defektus, bronchitą, kaulų čiulpų vėžį, žarnyno sutrikimus, didina kraujo spaudimą	0,06
Kobaltas	Sukelia astmą, plaučių sutrikimus, plaučių uždegimą, viduriavimą, vėmimą, svorio netekimą, ilgalaikis poveikis sukelia genų mutacijas ir vėžį.	0,01
Manganas	Įkvėpus ar prarijus sukelia centrinės nervų sistemos sutrikimus	0,26
Nikelis	Sukelia astmą, kitus kvėpavimo takų sutrikimus, dermatitą, gali sukelti plaučių vėžį, galvos skausmus, viduriavimą, karščiavimą, sutrikdo baltymų veiklą organizme	1,00
Švinas	Sukelia vaikams protinius ir fizinius vystymosi sutrikimus, mirtiną kūdikių encefalopatiją, įgimtą paralyžių, kurtumą, kepenų, inkstų, žarnyno sutrikimus, taip pat sukelia epilepsiją, nervinės sistemos sutrikimus	0,10
Varis	Sukelia anemiją, kepenų ir inkstų sutrikimus, skrandžio ir žarnyno sutrikimus	0,10

Valant vandenį, užterštą pereinamųjų metalų jonais ar kitais toksiškais junginiais būtina užtikrinti, kad pasirinkto teršalų šalinimo metu minėti jonai bus ne tik efektyviai pašalinami ir surišami į stabilius junginius, bet ir proceso eigoje bus sueikvojama mažiau energijos, be to, nesusidarys pašaliniai produktai. Tai įgyvendinti pramonėje yra gana sudėtinga, todėl teršalų šalinimo technologijos nuolatos tobulinamos. Šiuo metu, valant pereinamaisiais metalais užterštus vandens telkinius ar nuotekas, dažniausiai yra naudojami šie metodai: jonų mainai, adsorbicija, filtracija, koaguliacija, elektrodializė, cheminis atskyrimas, elektrocheminiai metodai, oksidacija ar membraninis filtravimas [9]. 1.2 lentelėje yra pateikti šių metodų privalumai ir trūkumai.

**1.2 lentelė.** Dažniausiai pramonėje naudojamų teršalų šalinimo iš skystosios terpės technologijų palyginimas [9, 10]

Metodas	Privalumai	Trūkumai
Koaguliacija ir flokuliacija	Rentabilus metodas	Susidaro nemažas kiekis atliekų, mažas šalinimo efektyvumas
Membraninis filtravimas	Didelis efektyvumas šalinant pereinamuosius metalus, daug vietos neužimanti įranga	Brangus metodas, dažnai užsikemša membranos, sudėtingas procesas
Cheminis atskyrimas	Nesudėtingas procesas, nebrangi įranga	Susidaro užterštas dumblas, reikalinga ne viena papildoma stadija jam išvalyti
Elektrocheminis metodas	Efektyviai šalina pereinamųjų metalų jonus, valymo metu nenaudojama daug reagentų	Brangi įranga, didelės energijos sąnaudos
Jonų mainai	Didelis efektyvumas, adsorbcijos geba	Brangus metodas, susidaro antrinių atliekų
Biologinio šalinimo metodas	Efektyviai šalina pereinamuosius metalus	Netinka nuotekoms, kuriose yra didelė teršalų koncentracija
Adsorbcija	Nesudėtingas procesas, didelė adsorbentų įvairovė, nedidelės energijos sąnaudos	Susidaro atliekų

- 1) **Koaguliacija** – tai micelių sulipimas į stambesnius agregatus. Sustambėjusios dalelės nusėda ir išsisluoksniuoja. Micelių sulipimas yra spontaniškas procesas, nes, esant dideliame dispersinės fazės paviršiui, susidaro didelė paviršiaus laisvoji energija, kurią sistema siekia sumažinti. Koaguliacija, susideda iš kelių etapų: pirmiausia sujungiamos netirpios dalelės ir (arba) ištirpusios organinės medžiagos į didelius agregatus, tokiu būdu palengvinant jų pašalinimą tolesniuose etapuose, kai vykdoma sedimentacija, floatacija ir galiausiai filtracija. Šis procesas susideda iš vieno ar kelių cheminių reagentų išsiskyrimo, kai yra iš koloidinių dalelių yra susidaromas mikroflokas. Mišrios mikrofloko dalelės sujungiamos pridėjus flokulantų. Dažniausiai naudojami koagulantai ir flokulantai yra mineraliniai priedai, metalo druskos, pavyzdžiui aliuminio chloridas, ar sintetiniai polimerai, tokie kaip poliakrilamidas. Tačiau šių cheminių medžiagų naudojimas padidina kenksmingo metalo koncentraciją vandenyje. Be to, šis metodas nėra labai efektyvus [11, 12].
- 2) **Membraninis filtravimas.** Dažniausiai naudojamas atvirkštinis osmosas ir ultrafiltracija. Tai – filtravimo procesai, vykstantys, naudojant pusiau laidžias membranas, esant didesniai nei osmosinis slėgiui. Membranos sulaiko nuotekose esančius teršalus. Filtravimo metu dalelių atskyrimas priklauso nuo jų dydžio, skystosios terpės koncentracijos, pH ir slėgio, kuriuo yra slegiamos. Membranos dažniausiai gaminamos iš

keraminių ar polimerinių junginių. Plačiau naudojamos keraminės medžiagos dėl atsparumo cheminiam poveikiui, tačiau šios yra brangios. Valant nuotekas tokiomis membranomis teršalai sulaikomi ant jos paviršiaus. Šis valymo metodas yra efektyvus, lengvai valdomas ir nereikalaujantis sudėtingos įrangos, tačiau membranų selektyvumas pereinamiesiems metalų jonams yra ribotas, membranos linkusios užsikimšti, jas reikia periodiškai keisti. Be to, tai brangus metodas [9, 10, 13].

- 3) **Cheminis atskyrimas.** Šis metodas plačiausiai naudojamas pereinamųjų metalų valymui iš vandeninių terpių. Jo esmė – tirpių medžiagų surišimas į netirpias, pridėdant reikiamų reagentų (nusodiklių), kurie iškrenta į nuosėdas kartu su šalinamais pereinamaisiais metalais. Kaip nusodikliai yra naudojami įvairūs hidroksidai, karbonatai ar sulfidai. Susidariusios nuosėdos vėliau yra atskiriamos sedimentacijos ar filtracijos metodais. Cheminio atskyrimo metodu galima efektyviai pašalinti šiuos katijonus: Cu (II), Cd (II), Mn (II), Zn (II). Tačiau, šis metodas yra neefektyvus, kai pereinamųjų metalų jonų koncentracija skystojoje terpėje yra didelė. Be to, susidaro didelis kiekis užteršto dumblo, kuriam išvalyti reikalingos papildomos plovimo stadijos [9, 10, 13].
- 4) **Elektrocheminiams metodams** priskiriami elektrokoaguliacijos, elektroflokuliacijos, elektrodializės, anodinės oksidacijos bei katodinės redukcijos procesai. Visi šie procesai vykdomi elektrodų paviršiuje, leidžiant per elektrolito tirpalą nuolatine elektros srove. Šių metodų metu sunaudojama mažiau cheminių reagentų, lyginant su prieš tai aptartais pereinamųjų metalų jonų šalinimo būdais, tačiau, šių technologijų platesnį taikymą minėtiems metalų jonams ar kitiems teršalams iš nuotekų riboja įrangos kaina ir didelės energijos sąnaudos [9, 10, 13].
- 5) **Jonų mainai.** Vienas iš plačiausiai naudojamų metodų, tinkančių pereinamųjų metalų jonams šalinti. Tai toks atskyrimo metodas, kai vieni jonai yra pakeičiami kitais. Šio proceso metu jonitai absobuoja iš tirpalo pereinamųjų metalų katijonus, juos pakeisdami  $H^+$  ar kitais nepavojingais jonais. Jonų mainų derva – medžiaga, dažniausiai naudojama jonitų nuotekų valymo procese. Ji gali būti sintetinė arba natūrali. Dažniausiai naudojamos sintetinės dervos, nes jos yra veiksmingos, šalinant beveik visus pereinamuosius metalus iš skystosios terpės. Šio proceso metu susidaro nedaug atliekų, o išvalytas vanduo gali būti pakartotinai naudojamas gamybos procese. Vienas iš pagrindinių šio metodo trūkumų yra jonų mainų dervos regeneravimas, naudojant cheminius reagentus. Taigi, susidaro antrinės atliekos [9, 10, 13].
- 6) **Biologinio valymo metodai** pagrįsti bakterijų sugebėjimu maitintis įvairiomis organinėmis ir mineralinėmis medžiagomis, esančiomis nuotekose. Pagal tai, kokio tipo procesai vyksta mikroorganizmų metabolizmo metu, mikroorganizmai gali būti

oksiduojantys ir redukuojantys, aerobiniai, anaerobiniai ar fakultatyviniai, o reakcijos atitinkamai egzoterminės ir endoterminės. Pereinamųjų metalų šalinimo iš nuotekų biologinis metodas remiasi aktyviosios biocenozės, kurioje esančių mikroorganizmų gyvybinei veiklai palaikyti reikalingi pereinamieji metalai, naudojimu. Biocenozė – tai ekosistemoje gyvenančių augalų, gyvūnų ir mikroorganizmų visuma, tarp kurių nuolatos vyksta medžiagų bei energijos apytaka. Biologinės nuotekų valymo sistemos yra jautrios toksinių medžiagų poveikiui, tad šio metodo taikymą riboja didesnės pereinamųjų metalų ir kitų kenksmingų medžiagų koncentracijos nuotekose [9, 13].

- 7) **Adsorbicija.** Šiuo metu adsorbicijos procesas yra viena iš veiksmingiausių pereinamųjų metalų šalinimo iš vandeninių terpių technologijų [9, 13, 14]. Sorbcija – tai bendras absorbcijos ir desorbicijos pavadinimas. Kai medžiaga sugerama iš dujų arba skysčių visu absorbento tūriu, reiškinys yra vadinamas absorbcija, o kai medžiaga sugerama kieto arba skysto kūno paviršiumi – adsorbicija [15]. Adsorbicija – tai savaiminis medžiagos koncentracijos padidėjimas skirtingų fazių sąlyčio vietoje. Priklausomai nuo to, kokios sąveikos jėgos dalyvauja, vykstant procesui, adsorbicija yra skirstoma į cheminę ir fizikinę [16, 17].

Cheminė adsorbicija – tai cheminė reakcija, vykstanti tarp adsorbento ir adsorbato ir ji yra negrįžtama. Cheminės sąveikos tikimybė didėja, didėjant reakcijos temperatūrai, todėl, norint, kad įvyktų reakcija, kaip ir bet kokiai kitai cheminei reakcijai reikalinga aktyvacijos energija. Šio tipo adsorbicija vyksta nedideliu greičiu, o, didėjant temperatūrai, jos greitis taip pat didėja. Jei chemisorbcija yra silpna, ji gali būti sunkiai atskiriama nuo adsorbicijos [16, 17]. Fizikinę adsorbiciją tarp adsorbento ir adsorbtyvo lemia Van der Valso jėgos, todėl, skirtingai nei cheminei, fizikinei adsorbicijai yra būdingas grįžtamumas. Adsorbuotos molekulės gali atitrūkti nuo adsorbento paviršiaus ir grįžti į pradinį būvį. Taigi, vyksta desorbicija. Pažymėtina, kad fizikinei sąveikai yra būdingas didelis adsorbicijos greitis, tačiau tik tam tikrą laiką, kol nusistovi pusiausvyra. Paskui jos greitis gali mažėti ir taip įvykti desorbicija. Skirtingai nuo chemisorbcijos, šiuo atveju temperatūra turi neigiamos įtakos – jai didėjant, didėja desorbicijos greitis [16, 17].

Jei vyksta fizikinė adsorbicija ir tarp adsorbento ir adsorbato nesusidaro stiprus ryšys, desorbicijos metu galima regeneruoti adsorbentą ir jį pakartotinai naudoti tolesniuose sorbciniuose procesuose.

Taigi, apibendrinus pagrindinių pereinamųjų metalų jonų šalinimo iš skystųjų terpių technologijų trūkumus ir privalumus, galima teigti, kad adsorbicija yra vienas iš efektyviausių šių metalų jonų šalinimo metodų, nes ji yra ekonomiška, aplinkai draugiška ir nesudėtinga. Tačiau, kaip ir kitose šalinimo technologijose, adsorbicijos procesą lemia daugelis veiksnių.

## 1.2 Adsorbcijos procesą įtakojantys veiksniai

Kaip minėta 1.1 skyriuje, adsorbcija taip pat yra vienas iš plačiausiai taikomų pereinamųjų metalų jonų šalinimo iš skystosios terpės technologijų, nes šis metodas nereikalauja sudėtingos įrangos, brangių reagentų. Be to, yra nesudėtingas. Taip pat reiktų pažymėti ir tai, kad adsorbcijos metu nesusidaro nuodingų atliekų, o adsorbentai gali būti regeneruojami. Tačiau minėtas procesas, jo eiga ir greitis priklauso nuo daugelio veiksnių: adsorbento savybių (porų dydžio, savitojo paviršiaus ploto), tirpalo koncentracijos, temperatūros, kurioje vyksta procesas, skystosios terpės pH ir proceso trukmės [18].

Žinoma, kad *skystosios terpės pH* turi didelės įtakos adsorbcijos procesui ir lemia įvairių medžiagų adsorbcijos gebą bei stabilumą.

Y. Chen su kolegomis [19] tyrė, kokią įtaką skystosios terpės pH turi  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  jonų ir azodažų (metiloranžo) adsorbcijai, kai adsorbentas yra bentonitu modifikuotas hidrotalcitas. Mokslininkai atliko seriją bandymų, keisdami skystosios terpės pH nuo 2 iki 7. Nustatyta, kad minėtus pereinamųjų metalų jonus bentonitu modifikuotas hidrotalcitas geriausiai adsorbuoja, kai skystosios terpės pH vertė kinta 5,5 – 6,6 intervale, o metiloranžo jonus, esant didesnėms šio parametro vertėms (8,5 – 9,5). Be to, šalinant šiuos pereinamųjų metalų jonus, adsorbcijos greitis didėja, didėjant skystosios terpės pH: kai vandenilio rodiklio vertė lygi 4, adsorbcijos greitis ir efektyvumas yra mažas, o pasiekus 7, bentonitu modifikuotas hidrotalcitas adsorbuoja visus minėtus jonus.

L. Xiao ir kiti mokslininkai [20] palygino, kaip nanomatmenų Mg/Al hidrotalcitas su įsiterpusiais  $\text{Fe}^{3+}$  jonais ir degtas Mg/Al hidrotalcitas geba adsorbuoti  $\text{Cr}^{6+}$  jonus iš vandeninių terpių. Nustatyta, kad, nepaisant į hidrotalcito struktūrą įsiterpusių  $\text{Fe}^{3+}$  jonų, šis junginys adsorbuoja didesnę  $\text{Cr}^{6+}$  jonų kiekį, kai skystosios terpės pH didėja nuo 2 iki 3. Pastebėta, kad padidinus minėto parametro vertę iki 7, Mg/Al hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Fe}^{3+}$  jonais adsorbcijos geba  $\text{Cr}^{6+}$  jonams žymiai sumažėja, o kai skystosios terpės pH kinta 7 – 10 intervale, adsorbuojamas didesnis šių jonų kiekis. Tuo tarpu degto Mg/Al hidrotalcito adsorbcijos geba  $\text{Cr}^{6+}$  jonams, esant šioms pH vertėms, mažėja.

Dar vienas svarbus parametras, galintis turėti įtakos adsorbcijos procesui yra *pradinė pereinamųjų metalų jonų koncentracija skystojoje terpėje*. Paprastai, adsorbcijos geba didėja, padidinus pradinę pereinamųjų metalų jonų koncentraciją. Tačiau ši sąlyga galioja tik tada, kai skystoji terpė yra prisotinama [21].

F. Zhang ir kiti [22] lygino mechanocheminiu ir mechanocheminiu – hidroterminiu būdu apdorotų sluoksniuotų dvigubų hidrosidų ( $\text{Mg/Al/Fe/NO}_3$ ) gebą adsorbuoti  $\text{Cr}^{6+}$  jonus iš vandeninių terpių, kai minėto jono koncentracija skystojoje terpėje kito nuo 0 iki  $1500 \text{ g/dm}^3$ .

Ištirta, kad didesnis  $\text{Cr}^{6+}$  jonų kiekis įsiterpia į mechanocheminiu – hidroterminiu būdu apdoroto sluoksniuoto dvigubo hidroksido kristalų struktūrą. Be to, minėto junginio adsorbcinė geba chromo jonams didėja, didėjant pradinėi šių jonų koncentracijai skystojoje terpėje.

X. Yue su bedraautoriais [23] tyrė sluoksniuoto dvigubo hidroksido su į tarp sluoksni įsiterpusiais  $\text{Cl}^-$  jonais (Cl – SDH) adsorbcijos gebą  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{6+}$  jonams, kai jų koncentracijos skystojoje terpėje atitinkamai kito nuo 20 iki 200  $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  ir nuo 40 iki 800  $\text{mg Cr}^{6+}/\text{dm}^3$ . Nustatyta, kad Cl – SDH geba minėtiems jonams didėja, didėjant jų koncentracijai skystojoje terpėje. Didžiausias  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kiekis adsorbuotas, kai šių jonų pradinė koncentracija skystojoje terpėje yra lygi 200  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Tokia pati tendencija pastebėta ir  $\text{Cr}^{6+}$  jonų adsorbcijos atveju.

Minėti mokslininkai [23] taip pat atliko viena laikės  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbcijos tyrimus, kai adsorbentas buvo sluoksniuotas dvigubas hidroksidas su įsiterpusiais  $\text{Cl}^-$  jonais,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{6+}$  jonų koncentracijos pradiniam tirpale atitinkamai kito nuo 60 iki 400  $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  ir nuo 100 iki 800  $\text{mg Cr}^{3+}/\text{dm}^3$ . Nustatyta, kad, kaip ir pavienių jonų atveju, didžiausia adsorbcinė geba minėtas junginys pasižymi, kai pereinamųjų metalų jonų koncentracijos skystojoje terpėje yra didžiausios (400  $\text{mg Cu}^{2+}/\text{dm}^3$  ir 800  $\text{mg Cr}^{3+}/\text{dm}^3$ ).

Žinoma, kad *adsorbcijos temperatūra* turi įtakos pereinamųjų metalų jonų terpmosi spartai, nes ją didinant, didėja adsorbato molekulių difuzijos per adsorbentą greitis. Be to, temperatūra turi įtakos ir proceso pusiausvyrai [24].

S. Zadavičiūtė su kolegomis [25] tyrė adsorbcijos temperatūros įtaką  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  ( $c_{Me^{x+}} = 0,25 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) jonų terpmosi spartai į hidrotalcito kristalų struktūrą. Adsorbcijos procesai buvo vykdyti 25, 35 ir 45 °C temperatūrose. Mokslininkai nustatė, kad didžiausia adsorbcijos geba  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonams hidrotalcitas pasižymėjo, kai reakcijos temperatūra buvo 25 °C, o mažiausia – 45 °C temperatūroje. Tačiau  $\text{Co}^{2+}$  jonų atveju pastebėta kita tendencija: didesnis šių jonų kiekis į adsorbento kristalų struktūrą įsiterpė, kai reakcijos temperatūra buvo 35 °C, o mažiausias, kaip ir kitų nagrinėtų jonų atveju, esant 45 °C temperatūrai. Pažymėtina, kad reakcijos temperatūra taip pat turėjo neigiamos įtakos hidrotalcito stabilumui proceso metu, nes padidinus ją iki 35 °C, pastarasis junginys tapo nestabilus. Be to, 45 °C temperatūroje kartu su šiuo junginiu susidarė ir magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas.

H. Zhang su bedraautoriais [26, 27] tyrė  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{MgAl}-\text{SDH}$  adsorbcijos gebą  $\text{Cr}^{6+}$  jonams, kai reakcijos buvo vykdytos 15, 20, 30, 40, 50 ir 60 °C temperatūrose. Nustatyta, kad šiam parametru didėjant nuo 15 iki 40 °C, adsorbcijos geba  $\text{Cr}^{6+}$  jonams padidėjo nuo 120,5  $\text{mg}/\text{g}$  iki 152,0  $\text{mg}/\text{g}$ . Tačiau, dar labiau padidinus reakcijos temperatūrą (iki 60 °C), adsorbuotų chromo jonų kiekis sumažėjo iki 129,3  $\text{mg}/\text{g}$ .

M. Sun ir kiti [28] atliko  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ir  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbcijos eksperimentus su degtu (450 °C, 2 h) hidrotalcitu, kai reakcijos buvo vykdytos 25, 35 ir 50 °C temperatūrose. Ištirta, kad didžiausia



adsorbicini gėba degtas hidrotalcitas pasiŹymėjo vario jonams. Be to, didinant reakcijos temperatūrą, tiek vario, tiek ir kitų tirtų pereinamųjų metalų jonų adsorbuoti kiekiai didėja. Autoriai teigia, kad tai susiję su dėl temperatūros poveikio atsiradusiu didesniu aktyvių centrų susidarymu ir jonų mobilumu.

Dar vienas svarbus parametras, turintis įtakos pereinamųjų metalų jonų adsorbicijos procesams – tai **adsorbento dalelių dydis**. Mokslininkai teigia, kad kuo mažesnės adsorbento dalelės, tuo daugiau gali būti sukuriama aktyviųjų centrų, prie kurių gali prisijungti pereinamieji metalų jonai. Pasak H. Wang ir kolegų [29], kai hidrotalcito dalelių matmenys yra mažesni nei 1 μm, pastarasis junginys geriausiai adsorbuoja pereinamųjų metalų jonus. Tačiau, kai jų matmenys yra didesni nei 1 μm, hidrotalcito adsorbicijos gėba šiems jonams Źymiai sumaŹėja.

L. Yang drauge su bendraautoriais [30] vykdė As<sup>5+</sup> adsorbiciją sluoksniuotu dvigubu hidroksidu. Nustatyta, kad mažėjant tirtu sluoksniuoto dvigubo hidroksido dalelių matmenims, į pastorojo junginio kristalų struktūrą įsiterpia didesnis arseno jonų kiekis.

Taigi, adsorbicijos procesą įtakoja daugelis veiksnių ir kiekvieno iš jų įtaka labai priklauso nuo adsorbento ir adsorbicijos prigimties ir jiems būdingų savybių.

### **1.3 Adsorbentai. Hidrotalcitas ir jam būdingos savybės**

Źinoma, kad adsorbentai turi atitikti tam tikrus reikalavimus ir pasiŹymėti [31]:

- tinkamu porų dydŹiu ir jų išsidėstymu, kad būtų pasiektas kiek įmanoma didesnis adsorbicijos greitis;
- dideliu paviršiaus plotu, kad būtų pasiekta kuo didesnė adsorbicijos gėba;
- selektyvumu tam tikriems jonams;
- regeneracinėmis savybėmis;
- stabilumu, atliekant adsorbicijos – desorbicijos ciklus.

Taip pat adsorbentai turi būti nebrangūs ir nesunkiai susintetinami.

Vienas iš daŹniausiai naudojamų adsorbentų, skirtų pereinamaisiais metalais užteršto vandens valymui yra aktyvinta anglis. Tačiau, ji yra labai brangi, todėl mokslininkai ieško pigesnių adsorbentų, kurie efektyviai pašalintų minėtus metalų jonus iš vandeninių terpių [10, 31].

Pastaraisiais metais kaip adsorbentas pradėtas naudoti grafeno oksidas, nes šiam junginiui yra būdingos unikalios savybės: didelis savitojo paviršiaus plotas ir giminingumas pereinamiesiems metalų jonams. Dėl šių prieŹasčių, adsorbuojant minėtus jonus, pasiekiamas didelis reakcijos greitis. Tačiau, grafeno oksidas, kaip ir aktyvinta anglis, yra brangus. Taip pat yra reikalingi išsamesni šio junginio savybių tyrimai, todėl kol kas jis nėra naudojamas pramonėje valant pereinamaisiais metalais užterštus vandens telkinius [32].

Kalcio hidrosilikatai taip pat yra naudojami pereinamųjų metalų jonų šalinimo iš vandeninių terpių procesuose. Šie junginiai pasižymi dideliu paviršiaus plotu, poringumu ir dideliu atstumu tarp atominių plokštumų, todėl į šio junginio tarpsluoksnį galima įterpti įvairius jonus. Literatūros šaltiniuose teigia, kad šie adsorbentai gali būti naudojami silpnai rūgštinėse arba šarminėse terpėse, jie pasižymi didele adsorbicine geba, dideliu reakcijos greičiu, geru stabilumu. Tačiau stipriai rūgštinėse terpėse šie junginiai tampa nestabilūs [33-35].

Ceolitai tai dar viena grupė plačiausiai naudojamų adsorbentų. Ceolitai pasižymi geromis jonų mainų savybėmis, dideliu paviršiaus plotu ir turi hidrofilinių savybių. Kaip adsorbentas dažniausiai naudojamas gamtinis ceolitas klinoptilolitas. Tačiau šie junginiai yra selektyvūs tik nedidelį jono spindulį turintiems jonams, todėl, tokius pereinamuosius metalus kaip cinkas, varis ir chromas, kurių spinduliai yra dideli, šis adsorbentas sorbuoja sunkiai [10, 36, 37].

Pastaraisiais metais didesnis dėmesys yra skiriamas sluoksniuotiems dvigubiems hidroksidams, nes jie gali adsorbuoti tiek anijonus, tiek katijonus. Šie junginiai yra giminingi hidrotalcitui ir apibūdinami bendra formule –  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ , kur  $M^{2+}$  divalentis jonas ( $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ir kiti),  $M^{3+}$  – trivalentis jonas ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ar kiti), o  $A^{n-}$  anijonas ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $B(OH)_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  ar kiti) [38].

Galima susintetinti įvairios cheminės sudėties hidrotalcitui giminingų junginių, į jų pagrindinį sluoksnį ar tarpsluoksnį atitinkamai įterpiant metalų katijonus ir anijonus [39]. Pagrindiniai mineralai, priklausantys hidrotalcito grupei yra pateikti 1.3 lentelėje.

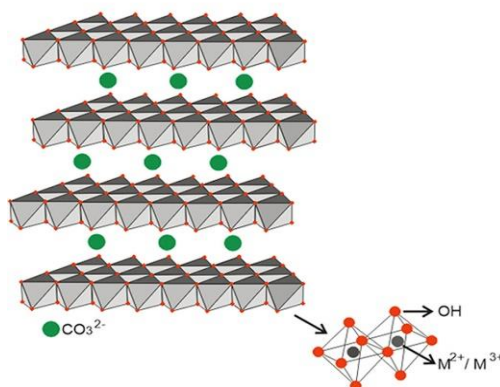
**1.3 lentelė.** Pagrindiniai mineralai, priklausantys hidrotalcito grupei [40]:

	Formulė				
	Sluoksniu sudėtis			Tarp sluoksniu sudėtis	
Mineralas	$M^{2+}$	$M^{3+}$	(OH)	X	$\cdot nH_2O$
Hidrotalcitas	$Mg_6$	$Al_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3)$	$\cdot 4(H_2O)$
Stichitas	$Mg_6$	$Cr_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3)$	$\cdot 4(H_2O)$
Desautelsitas	$Mg_6$	$Mn_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3)$	$\cdot 4(H_2O)$
Piroauritas	$Mg_6$	$Fe_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3)$	$\cdot 4(H_2O)$
Takovitas	$Ni_6$	$Al_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3, OH)$	$\cdot 4(H_2O)$
Revesitas	$Ni_6$	$Fe_2$	$(OH)_{16}$	$(CO_3)$	$\cdot 4(H_2O)$
Meiksneritas	$Mg_6$	$Al_2$	$(OH)_{16}$	$(OH)_2$	$\cdot 4(H_2O)$
Iovaitas	$Mg_6$	$Fe_2$	$(OH)_{16}$	$Cl_2$	$\cdot 4(H_2O)$
Vodalitas	$Mg_6$	$(Cr, Fe)_2$	$(OH)_{16}$	$Cl_3$	$\cdot 4(H_2O)$

Šios grupės pagrindinis atstovas – hidrotalcitas pasižymi didele adsorbcine geba, geru terminiu stabilumu, dideliu savitojo paviršiaus plotu, atminties efektu, todėl jis plačiai naudojamas adsorbciniuose procesuose [41].

Pažymėtina, kad hidrotalcitas (HT) – tai magnio aliuminio hidroksikarbonato hidratas, kuris apibūdinamas formule:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Hidrotalcito kristalų struktūra susideda iš pagrindinių metalų hidroksidų sluoksnių, kurie tarpusavyje susijungę per tarpsluoksnyje esančius anijonus ir vandens molekules [39].

Hidrotalcito efektyvumą, valant pereinamaisiais metalų jonais užterštus vandenį patvirtino ir 1988 metais Amerikoje sukurtas patentas US4752397A. Mokslininkai vienalaikės adsorbcijos tyrimus  $CrO_4^{2-}$  ir  $Ni^{2+}$  bei  $Zn^{2+}$  jonų atžvilgiu vykdė termiškai (500 °C temperatūroje) suaktyvintu hidrotalcitu. Tyrimų rezultatai parodė, kad degtas hidrotalcitas adsorbuoja visus minėtus jonus. Be to, adsorbcijos metu atsistatė sluoksniuota hidrotalcito struktūra [42].



**1.1 pav.** Hidrotalcito erdvinė kristalų struktūra [40, 43]

Hidrotalcitas ir jam giminingi junginiai, dėl savo unikalių savybių yra taikomi ne tik adsorbcijoje, bet ir katalizėje, bomedicinoje, vaistų pramonėje, aplinkosaugoje ir t. t. [44].

Daugelis šių junginių pasižymi geromis katalitinėmis savybėmis. Katalizatoriai iš hidrotalcitui giminingų junginių gali būti gaunami keliais būdais: naudojami tiesiog susintetinti (dažniausiai kaip nešikliai), termiškai suaktyvinti, kai degimo metu yra suardoma hidrotalcito struktūra susidarant mišriems metalų oksidams arba termiškai suaktyvinti ir regeneruoti. Susidarantys mišrūs oksidai dalyvauja katalitinėse reakcijose kaip aktyvūs rūgštiniai – baziniai centrai, o iškaitinti ir regeneruoti – kaip aktyvūs baziniai centrai. Katalizatoriai, gauti iš hidrotalcito ar jam giminingų junginių, gali būti panaudojami  $CO_2$ , lakių organinių junginių visiško oksidavimo ir kitose reakcijose [39, 45, 46].

Hidrotalcitui ir jam giminingiems junginiams yra būdingas geras terminis stabilumas, šių junginių struktūra yra suardoma keliomis stadijomis [46]:

- 1) 70 – 200 °C temperatūroje, vykstant adsorbcinio ir tarpsluoksnyje esančio vandens pašalinimui;
- 2) 300 – 580 °C temperatūroje, vykstant anijonų pašalinimui iš tarpsluoksniu ir pagrindinių sluoksnių skilimui. Taip suardoma šių junginių struktūra, susidarant mišriems metalų oksidams, kuriems yra būdingas atminties efektas.

Atminties efektas – tai regeneracijos procesas, kai mišrūs metalų oksidai, gauti iškaitinus hidrotalcitą ar jam giminingus junginius, kambario temperatūroje geba atstatyti pradinę sluoksniuotą struktūrą. Priklausomai nuo sudaromos aplinkos regeneracijos metu, galima įterpti įvairius jonus, taip pakeičiant hidrotalcito ar kito jam giminingo junginio fizikines ar chemines savybes [44, 46].

Taigi, norint gauti tam tikromis savybėmis pasižymintį adsorbentą/katalizatorių, reikia tinkamai parinkti jo sintezės būdą.

## 1.4 Hidrotalcito sintezė

Hidrotalcitui ir jam giminingiems junginiams susintetinti yra taikomas ne vienas gavimo būdas. Žinoma, kad nuo pasirinkto sintezės būdo priklauso dalelių matmenys, kristališkumas, savitojo paviršiaus plotas ir kitos savybės.

Dažniausiai taikomi šie hidrotalcito sintezės metodai [39, 47-50]:

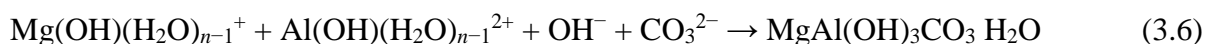
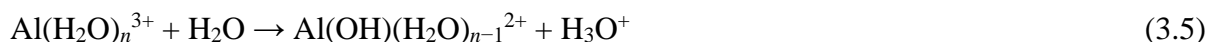
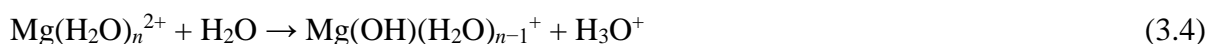
- bendro nusodinimo;
- karbamido hidrolizės;
- zolių – gelių;
- mikrobangų sintezės;
- hidroterminė sintezė.

Remiantis literatūroje pateiktais duomenimis, hidrotalcitas dažniausiai yra sintetinamas bendrojo nusodinimo metodu. Bendrojo nusodinimo metodas apibūdinamas kaip dviejų ar daugiau metalų viena laikis nusodinimas. Šiuo metodu medžiagos yra gaunamos tik iš lengvai tirpstančių mišinio komponento druskų tirpalų, naudojant bendrą nusodiklį. Kristalinių medžiagų susidarymas bendrojo nusodinimo metodu vyksta trimis stadijomis: persotinant tirpalą, susidarant kristalų užuomazgoms ir augant kristalams. Šių medžiagų susidarymą įtakoja tokie veiksniai kaip tirpalo, nusodiklio, tirpiklio bei priedų cheminės sudėtys ir koncentracijos, terpės pH viso proceso metu, maišymo intensyvumas, išlaikymas ir temperatūra. Keičiant visus šiuos parametrus, galima susintetinti skirtingomis savybėmis pasižyminčius junginius. Tačiau, netinkamai parinkus sintezės sąlygas, tikslinė medžiaga gali iškristi amorfinių nuosėdų pavidalu. Tai yra nepageidautina, nes jos iš tirpalo adsorbuoja įvairias pašalines medžiagas [39, 46, 48, 51].

Kitas taip pat dažnai naudojamas hidrotalcito sintezės metodas – karbamido hidrolizė. Karbamidas – tai silpna bazė, kuri gerai tirpsta vandenyje ir lėtai hidrolizuojasi. Hidrolizės metu vyksta šios reakcijos:



Karbamidas yra sumaišomas su magnio ir aliuminio komponentų turinčiomis pradinėmis medžiagomis ir hidroterminėmis sąlygomis vykdoma hidrotalcito sintezė. Daugelis autorių [39, 52, 53] teigia, kad hidroterminės sintezės metu hidrotalcitas susidaro, vykstant šioms reakcijoms:



Hidrotalcitas, gautas karbamido hidrolizės būdu, pasižymi didesniu kristališkumu, be to, gaunamos vienodų matmenų dalelės, o produktų savybes galima valdyti, keičiant hidroterminės sintezės temperatūrą ir trukmę. Tačiau šis metodas turi ir esminių trūkumų. Šiuo metodu visada yra susintetinami hidrotalcitui būdingi junginiai su tarpsluoksnyje įsiterpusiais karbonato anijonais, nes jie susidaro karbamido hidrolizės metu. Todėl kitų anijonų įterpimas reikalauja papildomų apdorojimo stadijų. Be to, šis metodas nėra tinkamas, kai norima į hidrotalcitui giminingų junginių struktūrą įterpti didesnio spindulio jonus [39, 52, 53].

Norint gauti gryną hidrotalcitą, dažniausiai yra naudojamas zolių – gelių metodas. Zolių – gelių procesas yra pagrįstas hidrolizės ir kondensacijos reakcijomis, vykstančiomis įvairiose sistemose ir skirtingų zolių – gelių proceso stadijų metu. Taikant šį metodą, pradinės metalų druskos arba jų organiniai junginiai yra hidrolizuojami vandenyje arba organiniuose tirpikliuose kambario temperatūroje, siekiant gauti gelio pavidalo zolį. Šiuo būdu gautas produktas yra grynas (švarus), dalelės gaunamos vienodų matmenų. Be to, produktas pasižymi geru terminiu stabilumu. Tačiau, šis sintezės metodas yra brangus, naudojamas didelis kiekis cheminių reagentų, taip pat sintezės metu turi būti palaikoma aukštesnė nei bendro nusodinimo metu temperatūra [39, 46, 54-56].

Hidrotalcitas taip pat gali būti gaunamas mikrobangų sinteze. Ši sintezė yra taikoma kartu su bendrojo nusodinimo metodu. Po pastarojo metodo gautas produktas yra veikiamas mikrobangomis. Susidaręs hidrotalcitas atskiriamas dekantuojant, vėliau jis yra perplaunamas ir

išdžiovinamas. Sintezės produktas pasižymi didesniu, nei po bendrojo nusodinimo, kristališkumu, kuris priklauso nuo mikrobangų apdorojimo trukmės – ilginant proceso trukmę, gaunami didesnių matmenų kristalai. Pažymėtina, kad, lyginant su kitais sintezės metodais, šiuo būdu gautam hidrotalcitui yra būdingas mažesnis kristališkumas ir savitojo paviršiaus plotas [39, 46, 54, 57, 58].

Didesnio kristališkumo hidrotalcitas gali būti gaunamas hidroterminės sintezės būdu, keičiant jos trukmę ir temperatūrą. Sintezė dažniausiai atliekama autoklavuose, naudojant slėgį, kai temperatūra kinta nuo 60 iki 200 °C, o trukmė nuo kelių valandų iki kelių dienų. Kuo aukštesnėje temperatūroje vykdoma ši sintezė ir kuo didesnė izoterminio išlaikymo trukmė – tuo stambesni hidrotalcito kristalai yra gaunami. Keičiant hidroterminės sintezės sąlygas, pavyzdžiui, temperatūrą ir trukmę, galima kontroliuoti susidarančių produktų kristalų matmenis ir formą, įterpti įvairius anijonus. Be to, hidroterminė sintezė įgalina naudoti ir vandenyje netirpias pradines medžiagas [54, 57-61].

Taigi, vienas iš efektyviausių hidrotalcito gavimo būdų yra hidroterminė sintezė, kurios metu, keičiant jos parametrus, galima gauti skirtingomis savybėmis pasižymintį hidrotalcitą, nes nuo šių savybių labai priklauso jo panaudojimo sritys.

## **1.5 Hidrotalcito panaudojimas sorbciniuose procesuose**

Hidrotalcitas yra plačiai taikomas adsorbicijoje, nes pasižymi šiomis savybėmis: selektyvumu, dideliu savitojo paviršiaus plotu, terminiu stabilumu, atminties efektu ir kitomis. Daugelyje literatūros šaltinių teigiama, kad hidrotalcitas geba adsorbuoti ne tik katijonus, bet ir anijonus.

D. Ivanova kartus su kitais mokslininkais [62] tyrė degto hidrotalcito adsorbcinę gebą nitratų anijonams. Hidrotalcitas buvo susintetintas ir išdegtas 500 °C temperatūroje per 5 valandas, norint padidinti savitojo paviršiaus plotą ir poringumą, o taip pat pašalinti tarpsluoksnyje esančius anijonus. Pažymėtina, kad adsorbicijos metu susidarę po degimo mišrūs metalų oksidai atstatė sluoksniuotą struktūrą, t. y. jiems yra būdingas atminties efektas. Adsorbicijos procesas priklausė nuo jos trukmės ir pradinės nitratų koncentracijos skystojoje terpėje, nes 50 % nitrato jonų buvo pašalinta jau per pirmąją valandą, po 3 reakcijos valandų buvo pasiekta proceso pusiausvyra, kai nitratų kiekis tirpale buvo lygus 100 ir 150 mg/dm<sup>3</sup>. Padidinus nitratų anijonų koncentraciją skystojoje terpėje iki 200 mg/dm<sup>3</sup>, pusiausvyra buvo pasiekta per ilgesnę trukmę – 5 h. Nustatyta, kad optimali adsorbicijos trukmė yra 3 valandos, o adsorbicijos geba labai priklausė nuo minėtų jonų koncentracijos skystojoje terpėje, nes 50 % NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anijonų buvo adsorbuota, kai jų koncentracija buvo lygi 100 mg/dm<sup>3</sup>, 66,7 % – kai  $c_{NO_3^-}$  buvo lygi 150 mg/dm<sup>3</sup> ir 75 % – kai

$c_{NO_3}$  – buvo lygi 200 mg/dm<sup>3</sup>. Be to, didžiausia adsorbcijos geba gauta, kai adsorbento kiekis buvo lygus 5 g, o skystosios terpės pH – 6.

W. Ma drauge su bendraautoriais [63] taip pat tyrė degto hidrotalcito (Mg – Al – Fe) adsorbcijos gebą fluorido anijonams. Hidrotalcitas buvo susintetintas bendrojo nusodinimo metodu ir vėliau degtas 500 °C temperatūroje 4 valandas. Buvo tiriama skystosios terpės pH ir adsorbento kiekio įtaka adsorbento adsorbcijos gebai. Nustatyta, kad pH kintant nuo 4 iki 6, adsorbcijos geba fluorido jonams didėja, tačiau dar labiau padidinus skystosios terpės pH, įsiterpusių į hidrotalcito kristalų struktūrą fluorido jonų kiekis mažėja. Taip pat iširta, kad optimalus adsorbento kiekis yra 0,2 g, nes didėjant jo kiekiui adsorbcijos geba mažėja. Autoriai pažymi, kad po adsorbcijos išdegtam hidrotalcitui yra būdingas atminties efektas.

S. Ogata ir kolegos [64] atliko Cr<sup>6+</sup> ir As<sup>3+</sup> jonų adsorbcijas Fe–Mg hidrotalcitu, kai Fe/Mg santykis yra lygus 3 ir 5. Adsorbcijos procesai vykdyti skirtingose temperatūrose: 5, 25, 45 °C. Iširta, kad didžiausias arseno jonų kiekis į Fe–Mg hidrotalcito struktūrą įsiterpia, kai reakcijos temperatūra yra 45 °C, o Fe/Mg santykis yra lygus 3. Tuo tarpu Cr<sup>6+</sup> jonus geriausiai adsorbavo hidrotalcitas, kurio Fe/Mg santykis yra lygus 5, kai reakcijos temperatūra buvo 5 ir 45 °C. Pažymėtina, kad 25 °C temperatūroje geresnėmis adsorbcinėmis savybėmis pasižymėjo hidrotalcitas, kurio Fe/Mg molinis santykis yra lygus 3. Be to, nustatyta, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis, didesnis į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpusių arseno ir chromo jonų kiekis buvo gautas, kai adsorbcijos vykdytos minėtų jonų mišinyje.

T. S. Aniruthan ir kiti [65] tyrė taninu modifikuoto degto hidrotalcito adsorbcijos gebą Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ir Cd<sup>2+</sup> jonams. Hidrotalcitas buvo susintetintas bendrojo nusodinimo metodu ir išdegtas 500 °C temperatūroje per 2 h. Iširta, kad, skystosios terpės pH kintant 5,5 – 7 intervale adsorbuojami beveik visi (99,7 – 91,3 %) tirti pereinamųjų metalų jonai. Be to, hidrotalcito geba adsorbuoti vario, cinko ir kadmio jonus gali būti išdėstoma mažėjančia tvarka taip: Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>. Teigiama, kad pereinamųjų metalų jonų šalinimo procesas iš vandeninių terpių vyko pakankamai greitai, nes pusiausvyra buvo pasiekta per 3 valandas.

F. Yang su kolegomis [66] tyrė paligorskitu modifikuoto degto hidrotalcito gebą pereinamiesiems metalų jonams (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>). Modifikuotas hidrotalcitas buvo gautas hidroterminės sintezės būdu ir išdegtas 400 °C temperatūroje per 2 valandas. Pereinamųjų metalų jonų adsorbcija vykdyta, kai skystosios terpės pH kito nuo 2,5 iki 5,0. Didžiausi adsorbuoti pereinamųjų metalų jonų kiekiai (99,8 mg Pb<sup>2+</sup>/g, 64,0 mg Cu<sup>2+</sup>/g ir 41,8 mg Ni<sup>2+</sup>/g) gauti, kai skystosios terpės pH yra lygi 5. Nustatyta, kad Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ir Ni<sup>2+</sup> jonų terpmosi sparta priklauso nuo adsorbcijos trukmės – jai ilgėjant, pusiausvyra nusistovi atitinkamai po 4, 8 ir 20 minučių. Autoriai teigia, kad šio modifikuoto hidrotalcito adsorbcijos greitis yra didesnis, lyginant su kitais

adsorbentais. Be to, hidrotalcitas pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis tiriamiems pereinamųjų metalų jonams.

X. Yue su bendraautoriais [23] atliko pavienių  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{6+}$  jonų ir jų vienalaikę adsorbcijas Mg – Al – Cl hidrotalcitu. Hidrotalcitas buvo susintetintas bendrojo nusodinimo metodu. Adsorbcijos procesui didelės įtakos turėjo tirpalo pH. Mokslininkai ištyrė, kad optimalus skystosios terpės pH, norint pašalinti visus minėtus jonus iš jų mišinio, turi būti lygus 4, nes, esant rūgštinei terpei ( $\text{pH} < 4$ ), hidrotalcitas tampa nestabilus. Tuo tarpu šarminėje terpėje susidaro  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nuosėdos. Nustatyta, kad vario jonus geriausiai hidrotalcitas adsorbuoja, kai jie yra mišinyje, o chromo jonus tiek pavienius, tiek mišinyje. Autoriai pastebi, kad taikant vienalaikę šių jonų adsorbciją Mg – Al – Cl hidrotalcitu, adsorbcijos geba siekia 81 %  $\text{Cu}^{2+}$  jonų atveju ir 50 %  $\text{Cr}^{6+}$  jonų atveju.

S. Zadavičiūtė drauge su kolegomis [25] tyrė hidrotalcito adsorbcines savybes pereinamųjų metalų jonų ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$ ) mišinyje. Hidrotalcitas buvo susintetintas hidroterminės sintezės metodu ir, skirtingai nei ankstesniais aptartais atvejais, adsorbcijai naudotas ne termiškai suaktyvintas, bet sintetinis hidrotalcitas. Nustatyta, kad didžiausias  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų kiekis adsorbuotas 25 °C temperatūroje, o mažiausias – 45 °C temperatūroje. Tuo tarpu  $\text{Co}^{2+}$  jonų atveju, didžiausia adsorbcijos geba šiems jonams gauta 35 °C temperatūroje, o mažiausia – 45 °C. Pažymėtina, kad 45 °C temperatūroje greta hidrotalcito susidaro ir kitas junginys, kurio tarp sluoksnyje yra įsiterpę  $\text{NO}_3^-$  jonai.

Apibendinus literatūrinius duomenis, galima teigti, kad adsorbcija yra vienas iš efektyviausių metodų, skirtų pereinamųjų metalų jonų šalinimui iš vandeninių terpių. Tačiau jos eiga ir efektyvumas labai priklauso nuo daugelio veiksnių: temperatūros, skystosios terpės pH, adsorbtyvo ir adsorbento prigimties ir savybių. Todėl labai svarbu išsiaiškinti, kokią įtaką hidrotalcito adsorbcinėms savybėms ir stabilumui turi pradinė pereinamųjų metalų jonų koncentracija ir adsorbcijos temperatūra. Tikėtina, kad didėjant pastarajam parametru, didės ir tiriamųjų metalų jonų mobilumas skystojoje terpėje. Todėl hidrotalcitas turėtų adsorbuoti didesnę šių jonų kiekį.



## 2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodai

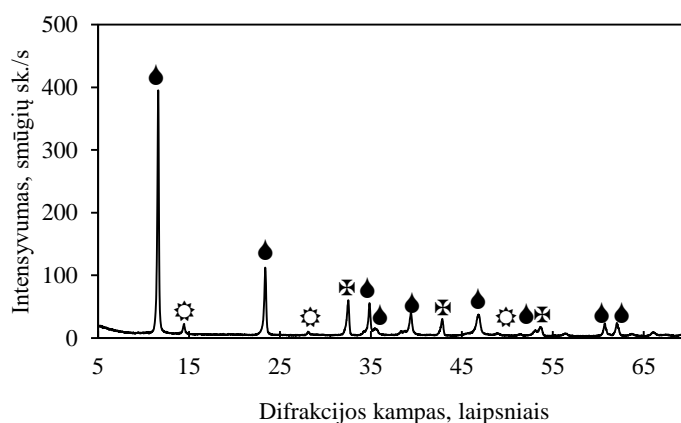
### 2.1 Naudotos medžiagos

1.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (gautas išdegus  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (UAB „Stanchem“, Lenkija; grynumas – 99 %) per 5 h 475 °C temperatūroje),  $S_{\text{pav.}} = 3641 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $\rho = 3,2066 \text{ g/cm}^3$ ;
2.  $\text{MgCO}_3$ , kuris buvo maltas 850 aps./min. greičiu, 20 sekundžių (UAB „Reachem“, Slovakija),  $S_{\text{pav.}} = 1135 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $\rho = 2,5009 \text{ g/cm}^3$ ;
3. Kobalto nitrato tirpalas, kuris gautas ištirpinus distiliuotame vandenyje  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  granules (UAB „Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %);
4. Vario nitrato tirpalas, kuris gautas ištirpinus distiliuotame vandenyje  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  granules (UAB „Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %);
5. Chromo nitrato tirpalas, kuris gautas ištirpinus distiliuotame vandenyje  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  granules (UAB „Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %);
6. Kiti gryni cheminiai reagentai (acetonas).

### 2.2 Tyrimų metodai

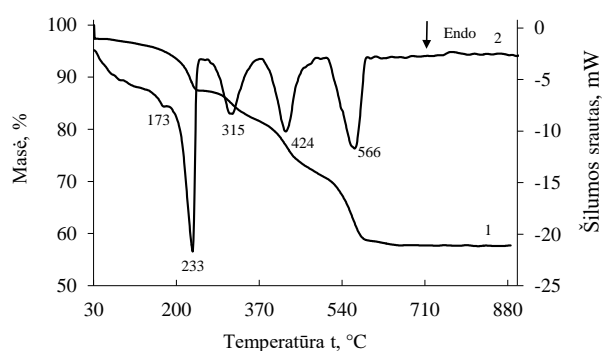
**Hidroterminė hidrotalcito sintezė.** Ruošiant pradinius mišinius, pasverti reikiama magnio ir aliuminio komponentų kiekiai, kurių moliniai santykiai (Mg/Al) yra lygūs 2:1, buvo supilti į sandarius plastmasinius indus maišymo kokybei užtikrinti, į juos taip pat įdėta po 5 – 6 porcelianinius malimo kūnus. Mišiniai induose 1 h maišyti *TURBULA TYPE T2F* homogenizatoriuje 49 aps./min. greičiu. Sausi komponentai buvo kruopščiai sumaišyti, po to užpilti vandeniu, paruošiant suspensijas, kuriose vandens/kietų medžiagų santykis V/K yra lygus 10. Hidrotalcito sintezė maišant vykdyta „Parr Instruments“ autoklave, 200 °C temperatūroje, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra lygi 3 h. Susintetintas produktas buvo perplautas acetonu, kad nevyktų karbonizacija, išdžiovintas  $50 \pm 5$  °C temperatūroje ir persijotas per sietą, kurio akučių dydis 80  $\mu\text{m}$  [25, 46, 67].

Atlikus rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę, nustatyta, kad sintezės produktuose susidaro tikslinis produktas – hidrotalcitas ( $d = 0,7615; 0,3801; 0,2572; 0,2288; 0,1938 \text{ nm}$ ), magnio karbonatas ( $d = 0,2753; 0,2109; 0,1707 \text{ nm}$ ) ir bemitas ( $d = 0,6130; 0,3171; 0,1775 \text{ nm}$ ) (2.1 pav.).



**2.1 pav.** Produktų, gautų po hidroterminės sintezės, RSDA kreivė. Čia: ● – hidrotalcitas ( $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3(H_2O)_3$ ), ⚙ – bemitas ( $AlOOH$ ), ⊠ – magnio karbonatas ( $MgCO_3$ )

Hidrotalcito ir tarpinių junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu patvirtina ir VTA ir FT-IR analizių duomenys (2.2 pav., 2.3 pav.)



**2.2 pav.** Produktų, gautų po hidroterminės sintezės, VTA kreivė. Čia 1 kreivė – termogravimetrinė analizė, 2 kreivė – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

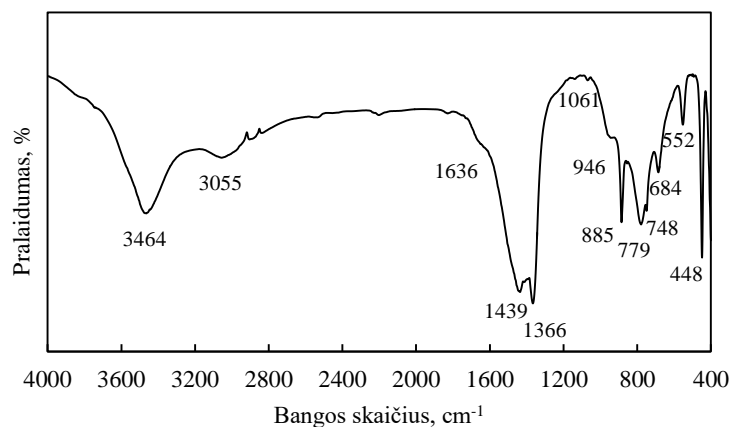
DSK kreivėje stebimi sintezės produktams būdingi terminiai virsmai (2.2 pav.), kurių parametrai pateikti 2.1 lentelėje.

**2.1 lentelė.** Sintezės produktų terminių virsmų reikšmės

Terminio virsmo temperatūra, °C	Proceso šiluma, J/g	Masės nuostoliai, %
204 – 241	284,11	7,57
282 – 345	137,02	5,88
395 – 451	180,25	9,64
518 – 587	226,49	11,82

Nustatyta, kad 173, 233 ir 315 °C temperatūrose esantys endoterminiai efektai yra susiję su hidrotalcito tarpfluoksnyste ir pagrindiniame sluoksnyje esančių OH<sup>-</sup> anijonų pašalinimu. Šiuose temperatūrų intervaluose (204 – 241 °C ir 282 – 345 °C) sintezės produktai netenka 7,6 ir 6 % masės (2.2 pav., 2 kreivė). Tuo tarpu, endoterminis efektas, pastebėtas 424 °C temperatūroje, atspindi pakopinio hidrotalcito skilimo pradžia, kai iš tarpfluoksnio yra pašalinama dalis CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupių.

Svarbu paminėti ir tai, kad 300 – 450 °C temperatūrų intervale vyksta ir bemito dehidratacija [46]. Be to, 395 – 451 °C temperatūrose produktai netenka apie 9,6 % masės. Pažymėtina, kad paskutinis endoterminis efektas, esantis 566 °C temperatūroje, yra būdingas tiek hidrotalcitui, tiek MgCO<sub>3</sub>, nes šioje temperatūroje yra suardoma tikslinio produkto kristalų struktūra, susidarant mišriems metalų oksidams, o MgCO<sub>3</sub> skyla į MgO ir CO<sub>2</sub>. Be to, šiame intervale (518 – 587 °C) sintezės produktai netenka daugiausiai masės, t. y. 12 % (2.2 pav.).



**2.3 pav.** Produktų, gautų po hidroterminės sintezės, FT – IR analizės kreivė

Nagrinėjant FT–IR analizės rezultatus, identifikuoti šių ryšių svyravimai (2.3 pav.):

- 1) Mg–OH ir Al–OH ryšių virpesiai 3464 cm<sup>-1</sup> ir 3055 cm<sup>-1</sup> dažnių srityse (gali būti priskiriami hidrotalcitui);
- 2) H–O–H ryšio virpesiai 1636 cm<sup>-1</sup> dažnio srityje (gali būti priskiriami hidrotalcitui);
- 3) deformaciniai C–O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ryšio virpesiai 1366, 946 ir 684 cm<sup>-1</sup> dažnių srityse (gali būti priskiriami hidrotalcitui);
- 4) M–O ir O–M–O (čia: M – Mg ar Al) ryšio svyravimai stebimi 1061, 779, 552 ir 448 cm<sup>-1</sup> dažnių srityse (gali būti priskiriami hidrotalcitui ir bemitui);
- 5) deformaciniai C–O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ryšio virpesiai 1439, 885, 748 cm<sup>-1</sup> dažnių srityse (gali būti priskiriami magnio karbonatui).

**Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė** yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, plačiai taikomas neorganinių (pvz., silikatų ir kitų mineralų, keraminės šukės, cemento ir jo hidratacijos produktų ir ceolitu), organinių medžiagų, vaistų, katalizatorių, metalų ir jų lydinių bei kitų medžiagų kristalinei struktūrai apibūdinti, t. y. cheminiams junginiams ir jų atmainoms identifikuoti bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalitų dydžiui nustatyti. Informacijos kiekis, gaunamas rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu, priklauso nuo bandinio mikrostruktūros būsenos (kristališkumo laipsnio, struktūros defektų, kristalitų dydžio, tekstūros), kristalinės gardelės struktūros sudėtingumo (atomų skaičiaus kristalinėje gardelėje bei jos tūrio) ir nuo eksperimento duomenų kokybės (instrumento eksploatacinių savybių bei duomenų užrašymo statistikos) [67].

Rentgeno spinduliuotė yra elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgių diapazonas apima sritį nuo ultravioletinės iki  $\gamma$  spinduliuotės, t. y. nuo 10 nm iki 0,01 nm. Difrakcinėje analizėje paprastai naudojama spinduliuotė, kurios bangos ilgis  $\lambda = 0,07 - 0,23$  nm. Šis dydis labai artimas atstumams tarp atomų medžiagoje ir pačių atomų dydžiams. Todėl rentgeno spinduliuotė, sąveikaudama su medžiagos atomų elektronais, difraguoja ir konstruktyviai bei destruktvyviai interferuoja. Rentgenografinė analizė remiasi Vulfo ir Brego lygtimi, kuri nusako priklausomybę tarp rentgeno spindulio kritimo ir atspindžio kampo  $\theta$ , jo bangos ilgio  $\lambda$  bei atstumo tarp atominių plokštumų  $d$  [67]:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

čia:  $n$  – sveikasis skaičius (1, 2, 3 ir t. t.), vadinamas spektro arba atspindžio eilės numeriu.

Jei ši lygybė tenkinama, atspindėję rentgeno spindulių pluošteliai užregistruojami rentgeno aparatu. Kokybinės rentgenofazinės analizės tikslas yra nustatyti, kokių kristalinių fazių yra tiriamojoje medžiagoje. Pradedant identifikuoti junginius pirmiausia nustatomi kampai  $\theta$  bei juos atitinkantys atstumai tarp atominių plokštumų  $d$  ir kiekvienos smailės intensyvumas. Šių parametrų vertės ir linijų intensyvumas  $I$  lyginamas su etaloninėmis rentgenogramomis. Analizė labai supaprastėja, jeigu žinoma bent apytikslė medžiagos cheminė arba mineralinė sudėtis. Analizei parenkamos 3 – 5 smailės, kurių intensyvumai yra didžiausi [67].

**Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta difraktometru BRUKER AXS D8 ADVANCE.** Naudota: spinduliuotė –  $\text{CuK}\alpha$ , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis  $0,02^\circ$ , intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa  $U_a = 40$  kV, srovės stipris  $I = 40$  mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01^\circ$ .

**Vienalaikė terminė analizė (VTA)** – tai tokia terminė analizė, kai vienu metu užrašomos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrijos (TGA) kreivės.

DSK – kalorimetrija, kai matuojama energija, reikalinga tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje. Šiuo metodu galima nustatyti: savitąją šilumą, lydymosi temperatūrą, entalpijos pokytį, atmainų virsmus, fazių perėjimo diagramas, kristališkumo laipsnį, stiklėjimo temperatūrą, skilimo efektus, reakcijos kinetiką, medžiagų grynumą [67].

Skiriamos dvi pagrindinės DSK grupės [67]:

- Energijos išlyginamoji DSK. Čia tiriamasis ir etaloniniai bandiniai yra kaitinami atskirais kaitintuvais, jų laikikliai yra atskirti vienas nuo kito ir turi individualius jutiklius ir kaitinimo elementus. Šios analizės metu matuojama energija, reikalinga tiriamojo ir etaloninio bandinio temperatūroms suvienodinti. Kai tiriamojoje medžiagoje prasideda su šilumos pokyčiu susijęs procesas, vienam iš bandinių perduodama daugiau energijos, kad temperatūrų skirtumas tarp jų išliktų artimas nuliui, o matuojamas elektros energijos kiekis, reikalingas temperatūroms sulyginti ( $\Delta P = d(\Delta Q/d\tau)$ ). Ši energija yra entalpijos ar šiluminės talpos kitimo bandinyje matas.
- Šilumos srauto DSK. Šios analizės metu bandinys ir etalonas padedami toje pačioje krosnyje ant termiškai labai laidžios plokštelės, užtikrinančios gerus šilumos mainus tarp bandinio ir etalono. Analizės metu registruojamas temperatūrų skirtumas ( $\Delta t$ ) tarp bandinio ir etalono.

TGA – termogravimetrinė analizė. Tai terminės analizės metodas, kuriuo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko, esant tam tikram temperatūriniam režimui specifinėje dujų aplinkoje. Šiuo metodu galima tirti: masės pokyčius, skilimo temperatūrą, dehidrataciją, koroziją, oksidaciją ir redukciją, terminį stabilumą, reakcijos kinetiką, medžiagos grynumą. Termogravimetrinės analizės metodas taikomas tada, kai dėl įvairių cheminių arba fizikinių pokyčių bandinys išskiria lakias medžiagas arba sąveikauja su aplinka, t. y. reakcijos metu tiriamosios medžiagos masė sumažėja arba padidėja [67].

**Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti Linseis STA PT1000 terminiu analizatoriumi.** DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30 – 900 °C, etalonas tuščias Pt tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

**FT-IR spektrinė analizė.** Tiriant kristalinių medžiagų struktūrų skirtumus, vertingos informacijos gali suteikti infraraudonųjų spindulių (IR) spektrai. Jiems būdingas didelis absorbcijos juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai. Tyrimams dažniausiai naudojama 2,5 – 20 μm (4000 – 500 cm<sup>-1</sup>) infraraudonojo spektro sritis [67].

Infraraudonųjų spektrų susidarymas susijęs su molekulės atomų virpesiais. Todėl infraraudonajame spektre sužadinti signalai priklauso įvairioms funkcinėms grupėms. Energija, reikalinga atomų virpesiams sužadinti molekulėje, atitinka elektromagnetinės spinduliuotės kvantus, kurių bangų ilgis kinta nuo 2,5 iki 25  $\mu\text{m}$ , t. y. pagrindinę infraraudonojo spektro sritį. Absorbuojama energija po to perduodama rotaciniams lygmenims arba transformuojasi į kinetinę molekulių energiją. Priklausomai nuo to, ar virpesio metu kinta ryšio ilgis, ar kampas tarp ryšių, virpesiai skirstomi į valentinius, žymimus  $\nu$  simboliu ir deformacinius, žymimus  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  simboliais. Svarbus virpesių požymis yra jų simetrija. Pagal šį požymį virpesiai gali būti skirstomi į simetrinius ir asimetrinius dalelės ar atomų grupės simetrijos atžvilgiu. Asimetrinių virpesių dažnis didesnis už simetrinių, o deformacinių – mažesnis už valentinių [67].

FT-IR spektrometruose naudojami tradiciniai IR spinduliuotės šaltiniai, skleidžiantys ištisinį spektrą (kaitinamo lempos, Nernsto strypeliai, Globo strypeliai). Prietaisui kalibruoti naudojami lazeriai. Spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į svarbiausią šio tipo spektrometro dalį – Maikelsono interferometrą. Pagrindinės interferometro dalys yra du vienas kitam statmeni veidrodžiai. Iš jų vienas nejudantis, o kitas juda, judantysis veidrodis, vadinamas skeneriu, matavimo metu juda rodykle pažymėta ašimi. Trečias svarbus interferometro elementas yra spinduliuotas skaidytuvas. Jis iš dalies atspindi, o iš dalies praleidžia spinduliuotę, taip padalydamas ją į du vienas kitam statmenus vienodo intensyvumos srautus [67].

**FT-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“.** Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**Skystosios terpės pH.** pH-metru išmatuojamas dviejų į tirpalą įmerktų elektrodų potencialų skirtumas. Tokios sistemos pagrindas – elektrodas, kurio potencialas priklauso nuo pH. Dažniausiai tokia nuo pH priklausanti celė yra stiklo elektrodas. Jis gaminamas iš borosilikatinio stiklo, kuris yra laidus  $\text{H}^+$  jonams, bet nelaidus jokiems kitiems jonams. Jei plonas tokio stiklo sluoksnis skiria du tirpalus, kuriuose skirtinga  $\text{H}^+$  jonų koncentracija, jonai iš tirpalo su didesne koncentracija difunduos per stiklą į tirpalą su mažesne koncentracija. Difundavęs per stiklą  $\text{H}^+$  jonas mažesnės koncentracijos zonoje padidina teigiamąjį krūvį, o palieka neigiamąjį. Dėl to iš abiejų stiklo pusių susidaro potencialų skirtumas [68].

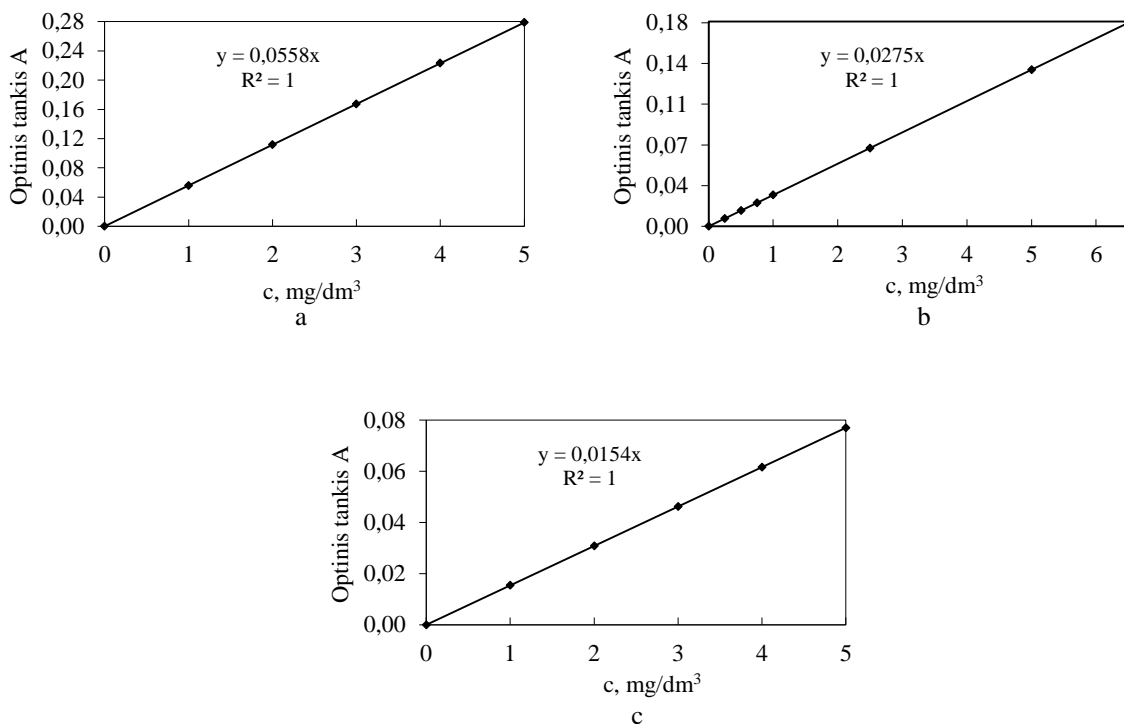
**Skystosios terpės pH vertės buvo išmatuotos pH-metru – Boeco Germany (PT – 380)** su stiklo elektrodu, kurio pH matavimo ribos nuo 1 iki 14,00. Tikslumas  $\pm 0,01$ . 2.2 lentelėje pateiktos pradinių tirpalų, naudotų adsorbcijos procese, pH vertės.

**2.2 lentelė.** Pradinių tirpalų, naudotų adsorbicijos procese pH vertės

Pradinis tirpalas	Koncentracija, g/dm <sup>3</sup>	Skystosios terpės temperatūra, °C	pH vertė
Pereinamųjų metalų jonų (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) mišinys	0,375	25	3,68
		35	3,54
		45	3,42
Pereinamųjų metalų jonų (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) mišinys	1,5	25	3,36
		35	3,20
		45	3,12
Pereinamųjų metalų jonų Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O) mišinys (	3	25	3,09
		35	2,96
		45	2,89

**Pereinamųjų metalų (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) jonų adsorbicijos procesai** vykdyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14) 25, 35 ir 45 °C temperatūrose, nuolat maišant 100 ml pereinamųjų metalų nitratų  $Me(NO_3)_x \cdot yH_2O$  (čia:  $Me^{x+}$  – Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup>) mišinius, kurių koncentracijos skystojoje terpėje  $c_{Me^{x+}}$  yra lygios 0,375, 1,5 ir 3 g  $Me^{x+}$  /dm<sup>3</sup>, kai į juos buvo įbertas 1,0 g susintetinto hidrotalcito, o adsorbicijos trukmė buvo lygi 0,5; 1; 3; 5; 10; 15 ir 30 min.

Adsorbuotų  $Me^{x+}$  jonų kiekis nustatytas dviem būdais: apskaičiuojant pagal tirpalo koncentracijos sumažėjimą po 0,5; 1; 2; 5; 10; 15 ir 30 min., ir analizuojant prisotintus (po jonų mainų eksperimento) adsorbentus. Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup> jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) būdu, „Perkin Elmer“ firmos prietaisu „AAlyst 400“. 2.4 paveiksle pateikti gradavimo grafikai, naudoti Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup> jonų koncentracijoms tiriamuosiuose tirpaluose nustatyti (bangos ilgiai:  $\lambda_{Cu} = 324,75$ ;  $\lambda_{Co} = 241,16$ ;  $\lambda_{Cr} = 357,87$ ).



**2.4 pav.** Gradavimo grafikai Cu<sup>2+</sup> (a) ir Co<sup>2+</sup> (b) ir Cr<sup>3+</sup> (c) jonų koncentracijoms apskaičiuoti

Atominė absorbcinė spektrinė analizė pagrįsta atrankine absorbcija, kai elektromagnetinės spinduliuotės srautas yra sugeriamas analizuojamojo elemento atomų. Tiriamoji medžiaga laisvaisiais atomais virsta atomizatoriuje. Galimi du atomizacijos būdai: atomizacija liepsna ir beliepsnė atomizacija. Atomizacijai reikalinga 2000 – 3000 °C temperatūra. Šiame temperatūros intervale apie 90 % atomų yra nesužadinti [69].

Tam, kad vyktų atrankinė absorbcija, reikalingas išorinis elektromagnetinės spinduliuotės šaltinis. Šiam tikslui geriausia tinka emisinio linijinio spektro šaltinis – tuščiavidurio katodo lempa. Šios lempos katodas gaminamas iš nustatomojo elemento arba jo lydinio [69].

Spinduliuotės srautas ( $I_0$ ) patenka į atomizatorių ir yra absorbuojamas nustatomojo elemento atomų. Absorbcijos metu valentiniai atomo elektronai sužadunami ir peršoka iš pagrindinio energijos lygmens į aukštesnį energijos lygmenį. Spinduliuotės srautas, einantis per plazmą, susilpnėja ( $I$ ) [69].

Atomų absorbcijos geba apibūdinama optiniu tankiu  $A = \lg(I_0/I)$  ir yra tiesiogiai proporcinga atomų skaičiui plazmoje:

$$A = 0,434 \cdot \alpha \cdot N_0 \cdot b \quad (2.2)$$

čia:  $N_0$  – absorbuojančių atomų skaičius, o  $\alpha$  – koeficientas.

Įvertinant praktinę priklausomybę tarp atomų skaičiaus  $N_0$  plazmoje ir nustatomojo elemento koncentracijos  $c$  tirpale, naudojamas atominės absorbcijos koeficientas  $k_a$ , kuris lygus optiniam



tankiui  $A$ , kai nustatomojo elemento jonų koncentracija  $c$  lygi  $1 \text{ mol/dm}^3$ , o plazmos sluoksnio storis  $b = 1 \text{ cm}$ :

$$A = 10^{-6} \cdot k_a \cdot c \cdot b. \quad (2.3)$$

Šis metodas tinka nustatyti tiems elementams, kurių rezonansinės linijos yra tarp 200 ir 400 nm. Atliekant kiekybinę analizę, registruojama tam tikro bangos ilgio spinduliuotės optinio tankio  $A$  priklausomybė nuo nustatomojo elemento koncentracijos  $c$ . Tiesinė priklausomybė tarp  $A$  ir  $c$  galioja tik esant mažai nustatomojo elemento koncentracijai. Kai nustatomojo elemento koncentracija didelė, tiesė linksta abscisių ašies link [69].

Medžiagų koncentracijai nustatyti naudojami gradavimo grafiko, priedų, ribinių tirpalų metodai, o kokybinės analizės metu stebima, ar, esant rezonansinei linijai, vyksta elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija [69].

**Pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos hidrotalcitu kinetiniai parametrai** apskaičiuoti, naudojant klasikinius adsorbcijos modelius [16]. Skaičiavimai atlikti pagal:

**Pseudo pirmojo laipsnio lygtį** (Lagergreno lygtis):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.4)$$

Čia:  $q_t$  – absorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu  $t$ ,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  – absorbuotas medžiagos pusiausvyros sąlygomis,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  – pseudo pirmojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui,  $\text{min}^{-1}$ .

Suintegravus 2.4 lygtį ir siekiant apskaičiuoti šios lygties parametrus, ji pertvarkoma taip:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.5)$$

**Pseudo antrojo laipsnio lygtį** (Ho lygtis):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

Čia:  $k_2$  – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Suintegravus 2.6 lygtį ir norint apskaičiuoti šios lygties parametrus, ji pertvarkoma taip:

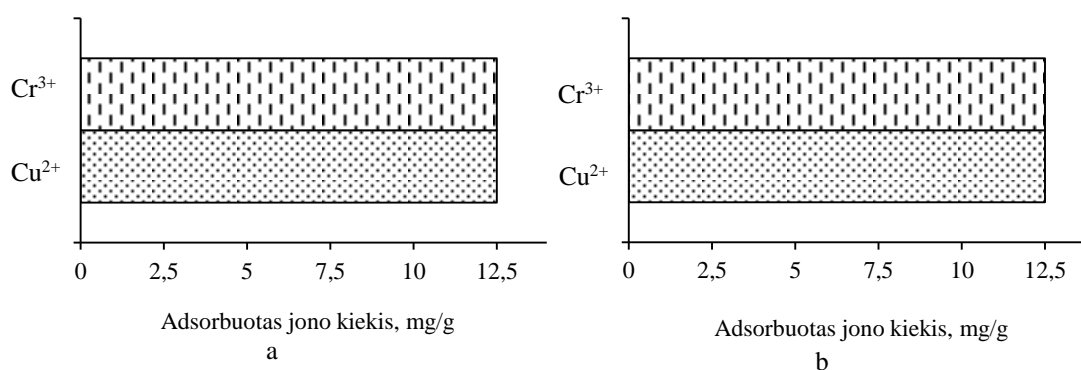
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2.7)$$

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1 Pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaka hidrotalcito adsorbcinėms savybėms

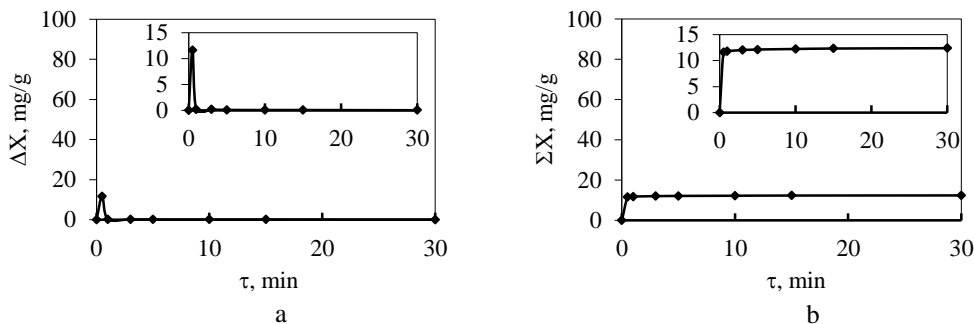
Dažniausiai pereinamųjų metalų jonai įvairiose skystosiose terpėse (pvz. nuotekose) yra mišinyje, todėl, pirmajame šio darbo etape buvo atliktas  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio sorbcijos hidrotalcitu eksperimentas. Adsorbcijos procesai buvo vykdyti 25 °C temperatūroje, nuolatos maišant skirtingos koncentracijos ( $0,375, 1,5$  ir  $3 \text{ g/dm}^3$ )  $\text{Me}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (čia:  $\text{Me}^{x+} - \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$ ) tirpalus, į kuriuos buvo įbertas 1,0 g susintetinto hidrotalcito, o trukmė kito nuo 0,5 iki 30 min.

Nustatyta, kad minėto junginio sorbcines savybes lemia  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje.



**3.1 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų kiekiai po 0,5 min. (a) ir 30 min. (b), kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $0,375 \text{ g/dm}^3$

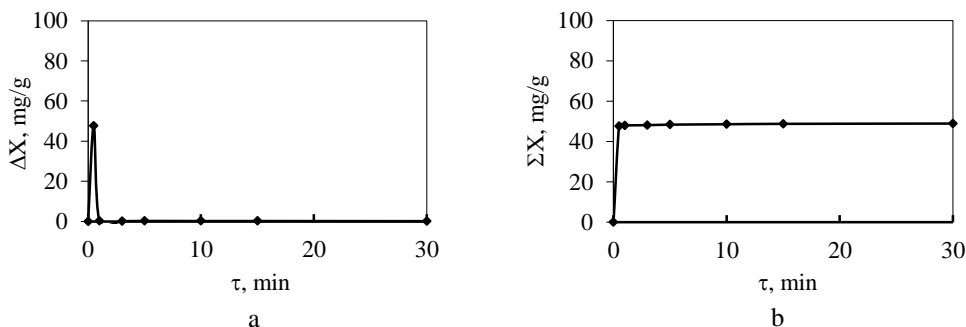
Ištirta, kad, esant mažiausiai minėtų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, adsorbcijos procesas vyksta labai intensyviai, nes jau per 30 s adsorbuojamas visas vario ir chromo jonų kiekis ( $12,50 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  ir  $12,50 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$ ) (3.1 pav., a).



**3.2 pav.**  $\text{Co}^{2+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $0,375 \text{ g/dm}^3$

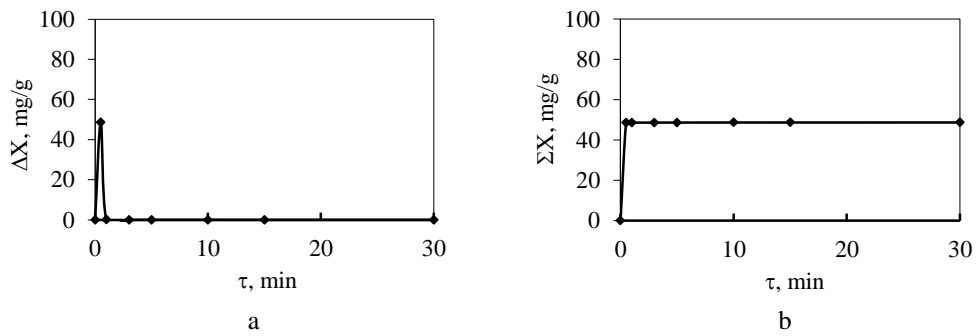
Nagrinėjant  $\text{Co}^{2+}$  jonų adsorbcijos rezultatus, pastebėta priešinga tendencija: proceso pradžioje į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpia tik  $11,61 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  minėtų jonų, o pasibaigus adsorbcijai jų kiekis siekia  $12,40 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.2 pav.). Be to, pusiausvyra pasiekama vėliau – po 5 min. reakcijos (3.2 pav., b).

Padidinus pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentraciją skystojoje terpėje iki  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , nustatyta, kad per pirmąsias proceso minutes į hidrotalcito struktūrą įsiterpia didžioji dalis  $\text{Cu}^{2+}$  jonų, t. y.  $47,67 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  (3.3 pav., a). Šiuo atveju proceso pusiausvyra pasiekama šiek tiek vėliau (po 1 min.), lyginant su rezultatais, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi  $0,375 \text{ g/dm}^3$ . Tačiau po 30 minučių adsorbuojamas beveik visas minėtų jonų kiekis ( $48,89 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ ) (3.3 pav., b).



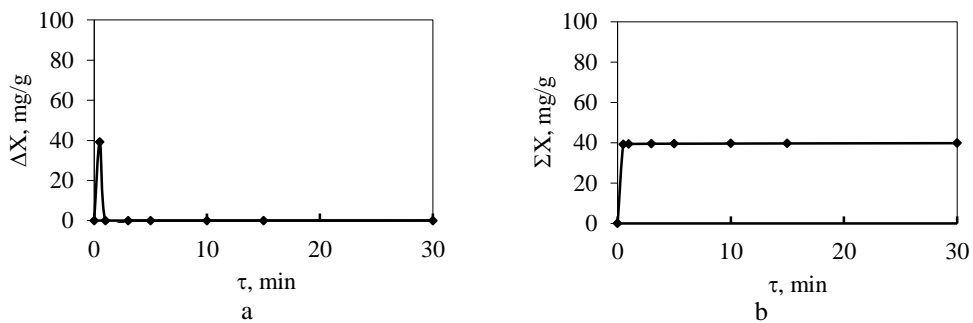
**3.3 pav.**  $\text{Cu}^{2+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$

Nustatyta, kad  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcija hidrotalcitu vyksta intensyviau nei  $\text{Cu}^{2+}$  jonų, nes per 30 sekundžių į minėto junginio kristalų struktūrą įsiterpia beveik visas  $\text{Cr}^{3+}$  jonų kiekis ( $48,52 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$ ) ir yra pasiekama pusiausvyra (3.4 pav.). Tačiau ilginant proceso trukmę iki 30 minučių, pastebėta, kad šis kiekis kinta nežymiai ir yra lygus  $48,64 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  (3.4 pav., b).



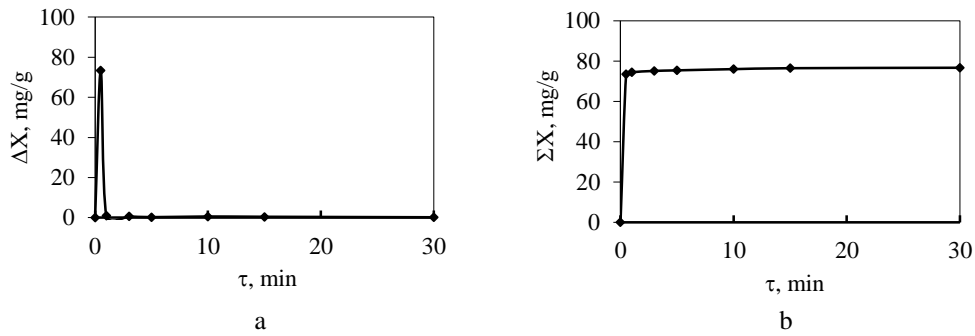
**3.4 pav.**  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$

Analizuojant  $\text{Co}^{2+}$  adsorbcijos rezultatus pastebėta, kad minėtas procesas, kaip ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų atveju, vyksta intensyviai, nes pusiausvyra yra pasiekama po 30 sekundžių, bet per šią trukmę į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpia tik  $39,24 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.5 pav., a), o po 30 min. adsorbuotas šių jonų kiekis yra lygus  $39,78 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.5 pav., b).



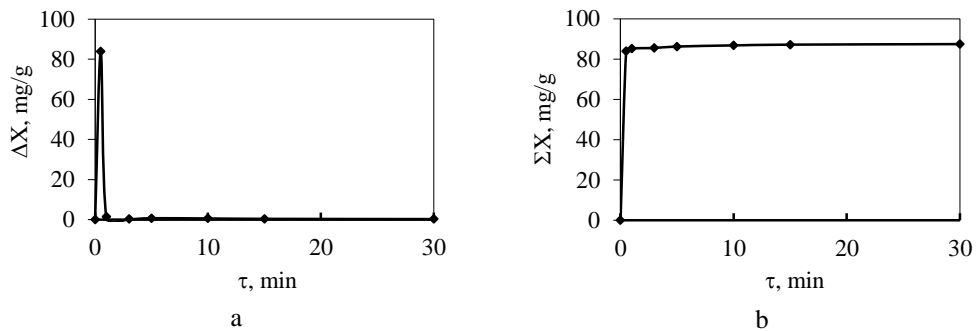
**3.5 pav.**  $\text{Co}^{2+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$

Tuo tarpu, esant didžiausiai  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje ( $3 \text{ g/dm}^3$ ), šių jonų terpmasis į hidrotalcito kristalų struktūrą vyksta žymiai lėčiau, lyginant su rezultatais, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi  $0,375$  ir  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , nes visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis proceso pusiausvyros yra pasiekiamos per 10 min. (3.6 – 3.8 pav.).



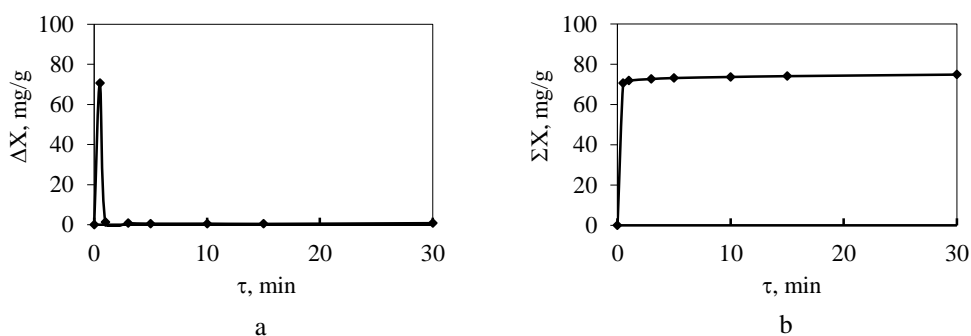
**3.6 pav.**  $\text{Cu}^{2+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $3 \text{ g/dm}^3$

Be to, nagrinėjant vario jonų adsorbcijos rezultatus pastebėta, kad per 30 s į minėto junginio kristalų struktūrą įsiterpia tik 74 % šių jonų ( $73,50 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ ) (3.6 pav., a). Tuo tarpu, esant mažesnėms pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijoms buvo adsorbuota ~ 95 % ( $c_{\text{Me}^{x+}} = 1,5 \text{ g/dm}^3$ ) ir 100 % ( $c_{\text{Me}^{x+}} = 0,375 \text{ g/dm}^3$ )  $\text{Cu}^{2+}$  jonų (3.1 pav., 3.3 pav.). Pažymėtina, kad adsorbcijos pabaigoje į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpusių minėtų jonų kiekis kinta nežymiai ir yra lygus  $76,71 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  (3.6 pav., b). Tikėtina, kad tai lemia skystosios terpės pH. Esant didžiausiai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracijai, gauta mažiausia pH vertė ( $\text{pH} = 3,60$ ) (3.9 pav.). Hidrotalcito struktūra rūgštinėje terpėje yra ardoma, todėl mažėja jo adsorbcinė geba minėtiems jonams.



**3.7 pav.**  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $3 \text{ g/dm}^3$

Nustatyta, kad, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi  $3 \text{ g/dm}^3$ , hidrotalcitas geriausiai adsorbuoja  $\text{Cr}^{3+}$  jonus, nes proceso pradžioje į pastarojo junginio kristalų struktūrą įsiterpia  $83,90 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  (3.7 pav., a), o po 30 min. – net  $87,47 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  (3.7 pav., b).



**3.8 pav.**  $\text{Co}^{2+}$  jonų adsorbcijos hidrotalcitu diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai  $\text{Me}^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $3 \text{ g/dm}^3$

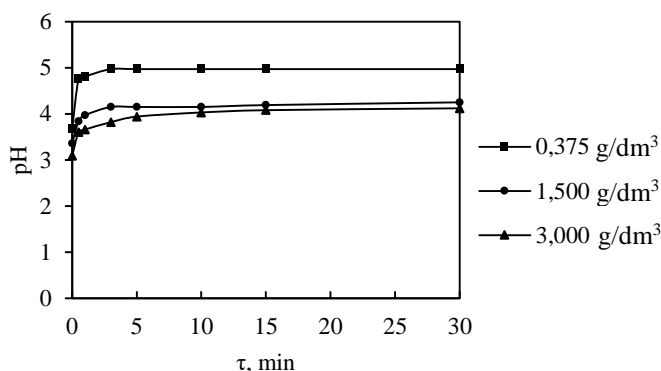
Tuo tarpu kobalto jonų adsorbcijos kinetinių kreivių pobūdis yra labai panašus į  $\text{Cu}^{2+}$  jonų, nes per pirmąsias reakcijos minutes įsiterpia tik  $70,57 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.8 pav., a), o po 30 proceso minučių adsorbuojama  $74,86 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.8 pav.).

Pažymėtina, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis hidrotalcito adsorbcijos geba minėtiems jonams yra mažiausia. Tikėtina, kad tai sąlygoja ne tik vykstanti konkurencija tarp  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cu}^{2+}$  jonų, bet ir jų spinduliai. Remiantis literatūroje pateiktais duomenimis [27],  $\text{Co}^{2+}$  jonams yra būdingas didžiausias  $r_{\text{Co}^{2+}}$  ( $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,74 \text{ nm}$ ), lyginant su vario ir chromo jonais, kurių spinduliai ( $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,69 \text{ nm}$ ;  $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,69 \text{ nm}$ ) yra artimi  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,55 \text{ nm}$ ) ir  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,65 \text{ nm}$ ) jonų spinduliams.

Po pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos, išdžiovinti hidrotalcito milteliai buvo supilti į distiliuotą vandenį. Nustatyta, kad po 60 minučių į skystąją terpę pereina iki 0,5 % pereinamųjų metalų jonų (3.1 lent.), todėl galima teigti, kad hidrotalcitas  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  adsorbuoja pagal cheminę sąveiką.

**3.1 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos ir desorbcijos rezultatai

$\text{Me}^{x+}$ jonai	Temperatūra, °C	$c_{\text{Me}^{x+}}$ , $\text{g/dm}^3$	Adsorbuotas $\text{Me}^{x+}$ jonų kiekis, $\text{mg/g}$	Desorbuotas $\text{Me}^{x+}$ jonų kiekis, $\text{mg/g}$	
$\text{Cu}^{2+}$	25	0,375	12,50	0,06	
$\text{Cr}^{3+}$			12,40	0,06	
$\text{Co}^{2+}$			12,50	0	
$\text{Cu}^{2+}$		1,5	3	48,89	0
$\text{Cr}^{3+}$				39,78	0
$\text{Co}^{2+}$				49,00	0
$\text{Cu}^{2+}$		3	3	76,71	0
$\text{Cr}^{3+}$				74,86	0,02
$\text{Co}^{2+}$				87,47	0



**3.9 pav.** pH kitimo kreivės, kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje kinta nuo 0,375 iki 3 g/dm<sup>3</sup>

Gauti skystosios terpės pH kitimo duomenys parodė, kad, pH vertės po 30 proceso sekundžių nežymiai padidėja nuo 3,68 iki 4,76, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375 g/dm<sup>3</sup>; nuo 3,36 iki 3,84, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 1,5 g/dm<sup>3</sup> ir nuo 3,09 iki 3,60, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 3 g/dm<sup>3</sup> (3.9 pav.). Tai lemia iš adsorbento struktūros į skystąją terpę pereinantys jonai.

Taigi, hidrotalcito adsorbcijos gebą vario, kobalto ir chromo jonams, kintant  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, mažėjančia tvarka galima išdėstyti taip:

- kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375 ir 1,5 g/dm<sup>3</sup>  $Cu^{2+} / Cr^{3+} > Co^{2+}$ ;
- kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 3 g/dm<sup>3</sup>  $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ .

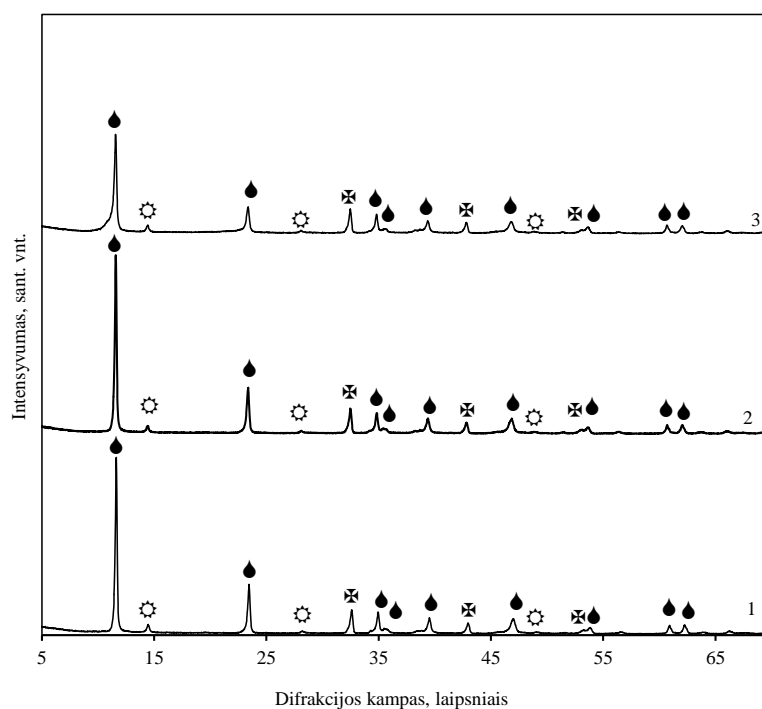
### 3.2 Pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos skystojoje terpėje įtaka hidrotalcito stabilumui

Norint išsiaiškinti, ar adsorbcijos metu terpiantis pereinamiesiems metalų jonams hidrotalcitas išlieka stabilus, buvo atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (3.10 pav.).

Nustatyta, kad, esant mažiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, hidrotalcitas išlieka stabilus, o RSDA kreivėje neidentifikuoti po adsorbcijos proceso galintys susidaryti nauji junginiai (3.10 pav. 1 kreivė). Be to, hidrotalcitui būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo ( $d = 0,7615$  nm) intensyvumas padidėja nuo 395 iki 437 smūgių sk./s (2.1 pav., 3.10 pav.). Tikėtina, kad šį nežymų pokytį galėjo įtakoti į hidrotalcito struktūrą įsiterpę pereinamųjų metalų jonai, nes, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375 g/dm<sup>3</sup>, adsorbuojami beveik visi  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonai.



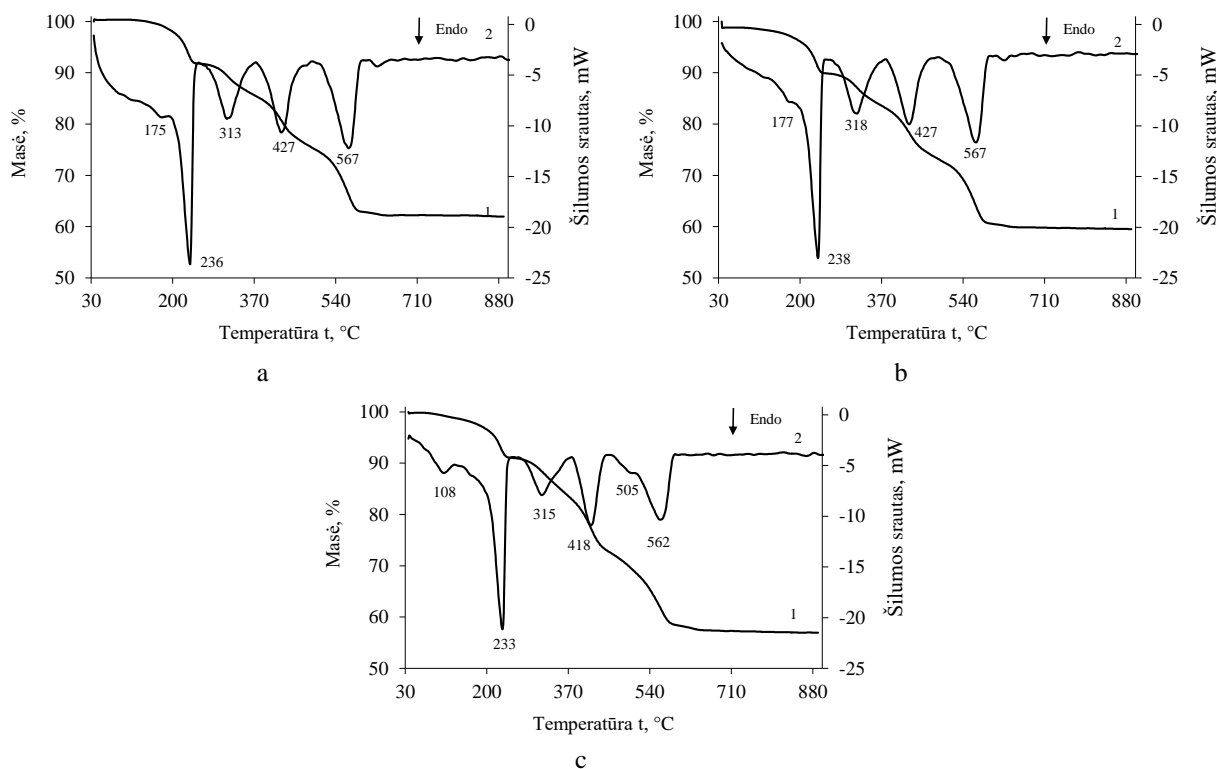
Padidinus šių jonų mišinio koncentraciją skystojoje terpėje iki  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , pastebėta ta pati tendencija – hidrotalcitas išlieka stabilus, o pagrindinės šiam junginiui būdingos smailės intensyvumas yra lygus  $\sim 440$  smūgių sk./s (3.10 pav., 2 kreivė).



**3.10 pav.** Hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonais RSDA kreivės, kai adsorbicija vykdyta  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, o  $c_{\text{Me}^{x+}}$  ( $\text{g/dm}^3$ ) yra lygi: 1 – 0,375; 2 – 1,5; 3 – 3. Čia: ● – hidrotalcitas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais, ○ – bemitas, ✕ – magnio karbonatas

Tačiau, kai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $3 \text{ g/dm}^3$ , pagrindinio hidrotalcito difrakcinio maksimumo vertė žymiai sumažėja nuo 395 iki 240 smūgių sk./s (2.1 pav., 3.10 pav.). Šį pokytį galima paaiškinti remiantis pH duomenimis (3.9 pav.). Padidinus skystosios terpės koncentraciją, pH vertė sumažėja nuo 3,68 iki 3,09, ko pasekoje, hidrotalcito kristalų struktūra yra ardoma.

Vienalaikė terminė analizė patvirtino rezultatus, gautus po rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (3.11 pav.)



**3.11 pav.** Hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonais VTA kreivės, kai adsorbicija vykdyta 25 °C temperatūroje, o  $c_{\text{Me}^{x+}}$  ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) yra lygi: a – 0,375; b – 1,5; c – 3. Čia: 1 – TG analizės kreivė, 2 – DSK analizės kreivė.

Nustatyta, kad, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi 0,375 ir 1,5  $\text{g}/\text{dm}^3$ , DSK kreivių pobūdis yra labai panašus į sintezės produktų DSK kreives (2.2 pav, 3.11 pav. a, b), nes gautos terminių virsmų temperatūrų vertės yra labai artimos. Taip pat gauti panašūs bendri produktų masės nuostoliai, kurie yra lygūs ~ 39 % (2.1 lent., 3.2 lent.)

Kaip ir tikėtasi, padidinus pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentraciją skystojoje terpėje iki 3  $\text{g}/\text{dm}^3$ , žymiai sumažėja minėtų terminių efektų šilumos vertės nuo 300,63 iki 284,03 J/g, nuo 143,83 iki 107,03 J/g, nuo 180,47 iki 140,88 J/g ir nuo 226,86 iki 225,37 J/g. (3.11 pav., c, 3.2 lent.). Ta pati tendencija pastebėta ir nagrinėjant masės nuostolius (3.2 lent.). Šie rezultatai patvirtina RSDA duomenis, nes, esant didžiausiai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  koncentracijai skystojoje terpėje, hidrotalcito kristalų struktūra yra ardoma (3.10 pav., 3 kreivė).

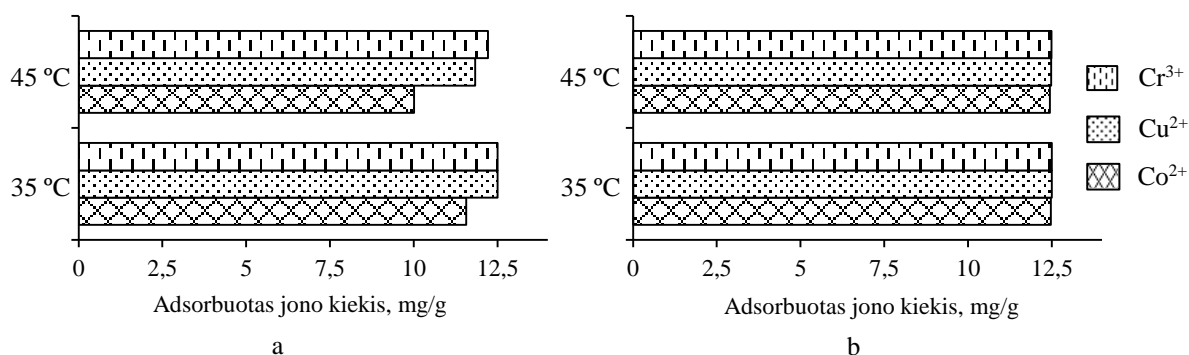
**3.2 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos hidrotalcitu terminių virsmų reikšmės

Pradinio $Me^{x+}$ jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje, $g/dm^3$	Adsorbcijos temperatūra, $^{\circ}C$	Terminio virsmo temperatūra, $^{\circ}C$	Proceso šiluma, J/g	Masės nuostoliai, %
0,375	25	204 – 241	300,63	7,36
		282 – 345	143,83	6,23
		395 – 451	180,47	10,08
		518 – 587	226,86	12,78
1,5		204 – 241	305,56	7,21
		282 – 345	148,09	6,84
		395 – 451	180,20	9,90
		518 – 587	224,40	12,44
3		204 – 241	284,03	6,99
		282 – 345	107,03	5,25
		395 – 451	140,88	8,94
		518 – 587	225,37	9,74

Apibendrinus rezultatus galima teigti, kad pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracija turi įtakos hidrotalcito stabilumui adsorbcijos metu, nes, ją didinant iki  $3 g/dm^3$  ( $pH = 3,09$ ), šio junginio kristalų struktūra yra ardoma.

### 3.3 Adsorbcijos temperatūros įtaka hidrotalcito adsorbcinėms savybėms

Norint įvertinti adsorbcijos temperatūros įtaką  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonų terpimosi į hidrotalcito kristalų struktūrą spartai, pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos procesai taip pat vykdyti 35 ir 45  $^{\circ}C$  temperatūrose.

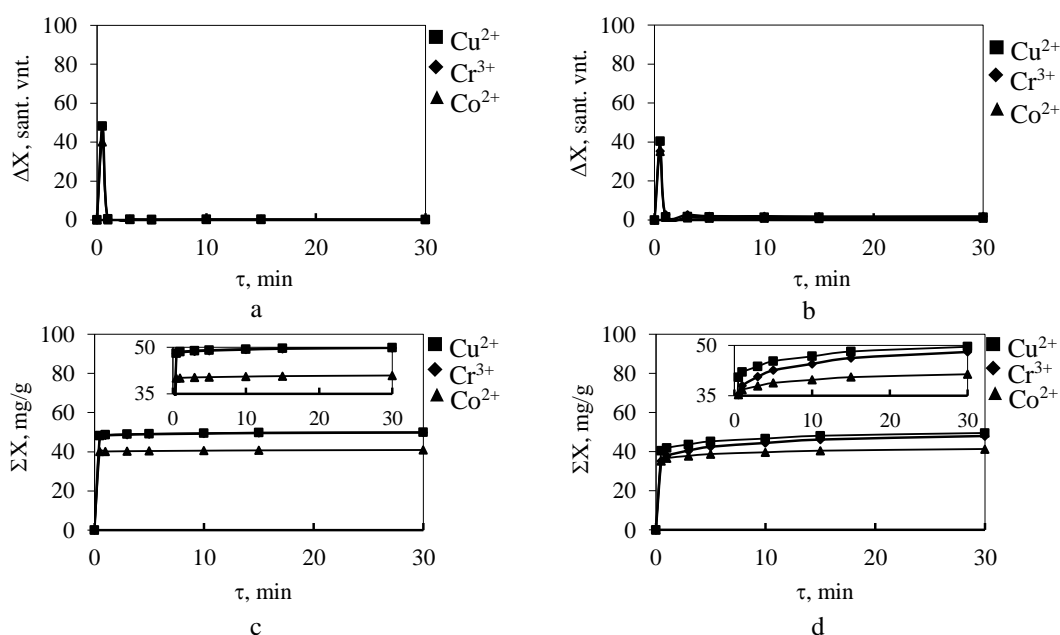


**3.12 pav.** Adsorbuotų  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonų kiekiai po 0,5 min. (a) ir 30 min. (b), kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $0,375 g/dm^3$

Ištirta, kad, kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $0,375 \text{ g/dm}^3$ , didinant reakcijos temperatūrą nuo  $25$  iki  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , hidrotalcito adsorbcijos geba  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonams nežymiai mažėja tik proceso pradžioje: nuo  $12,50 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  iki  $11,83 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  ir nuo  $12,50 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  iki  $12,22 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  (3.1 pav., a, 3.12 pav., a). Tačiau pasibaigus minėtam procesui (po  $30$  min.), temperatūros įtaka nepastebima, nes hidrotalcitas adsorbuoja  $\sim 12,5 \text{ mg Me}^{x+}/\text{g}$  minėtų jonų, o proceso pusiausvyra yra pasiekama per tą pačią trukmę. (3.1 pav., b, 3.12 pav., b).

Panaši tendencija pastebėta nagrinėjant ir  $\text{Co}^{2+}$  jonų terpimąsi į hidrotalcito kristalų struktūrą. Po  $30$  proceso sekundžių, įsiterpęs  $\text{Co}^{2+}$  jonų kiekis sumažėja nuo  $11,61 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) iki  $10,01 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o po  $30$  minučių šio parametro vertės kinta  $12,40 - 12,47 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  intervale (3.12 pav.). Tačiau, priešingai nei  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  atveju, adsorbcijos pusiausvyra pasiekama greičiausiai, esant  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai (po  $1$  min.), o vėliausiai –  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje (po  $5$  min.) (3.2 pav., 3.12 pav.).

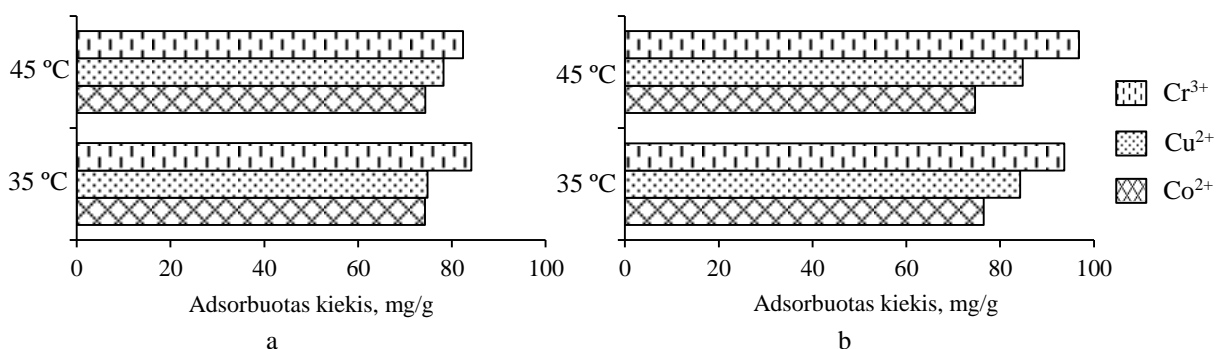
Analizuojant minėtų jonų adsorbcijos rezultatus, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , o proceso temperatūra didinama iki  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , nustatyta, kad pirmosiomis proceso sekundėmis  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų terpimasis į hidrotalcito kristalų struktūrą nepriklauso nuo reakcijos temperatūros, nes adsorbuotų jonų kiekiai kinta nuo  $47,67 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$  iki  $48,02 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ , nuo  $48,52 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  iki  $48,16 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  ir nuo  $39,24 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  iki  $40,06 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.3 – 3.5 pav., 3.13 pav., a). Pasibaigus procesui adsorbuojami beveik visi  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonai, o įsiterpusių į hidrotalcito kristalų struktūrą  $\text{Co}^{2+}$  jonų kiekis siekia tik  $40,91 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$ . Be to, minėtu atveju, reakcijos pusiausvyra yra pasiekama tik po  $10$  minučių (3.13 pav., a).



**3.13 pav.**  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  (a, c) ir  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  (b, d) temperatūrose hidrotalcitu diferencialinės ir integralinės kinetinės kreivės, kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$

Didinant reakcijos temperatūrą iki 45 °C, pastebėta, kad, kai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 1,5 g/dm<sup>3</sup>, adsorbciija vyksta ne taip intensyviai, lyginant su duomenimis, gautais 35 °C temperatūroje. Po 30 proceso sekundžių adsorbuoti vario, chromo ir kobalto jonų kiekiai sumažėja 1,2 – 1,4 karto, o proceso pusiausvyra pasiekama tik po 15 minučių (3.13 pav.). Tačiau, pailginus proceso trukmę iki 30 minučių, įsiterpusių į hidrotalcito kristalų struktūrą Cu<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup> jonų kiekiai žymiai padidėja iki 48,02 mg Cu<sup>2+</sup>/g ir 49,56 mg Cr<sup>3+</sup>/g. Kaip ir tikėtasi, hidrotalcito geba kobalto jonams yra mažiausia ir lygi 41,38 mg Co<sup>2+</sup>/g (3.13 pav.).

Padidinus pereinamųjų metalų jonų koncentraciją tirpale iki 3 g/dm<sup>3</sup>, nustatyta, kad, temperatūra turi teigiamos įtakos hidrotalcito adsorbcijos gebai vario jonams, nes po 30 sekundžių įsiterpusių į pastarojo junginio kristalų struktūrą šių jonų kiekiai padidėja nuo 73,50 mg Cu<sup>2+</sup>/g (25 °C) iki 74,82 mg Cu<sup>2+</sup>/g (35 °C) ir 78,2 mg Cu<sup>2+</sup>/g (45 °C). Tačiau reakcijos pusiausvyra pasiekama tik po 10 minučių, o proceso pabaigoje adsorbuoti minėtų jonų kiekiai siekia 76,71 mg Cu<sup>2+</sup>/g (25 °C), 84,27 mg Cu<sup>2+</sup>/g (35 °C) ir 84,80 mg Cu<sup>2+</sup>/g (45 °C) (3.6 pav., 3.14 pav.).



**3.14 pav.** Adsorbuotų Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup> jonų kiekiai po 0,5 min. (a) ir 30 min. (b), kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi 3 g/dm<sup>3</sup>

Nagrinėjant chromo jonų adsorbcijos rezultatus, iširta, kad, reakciją vykdant 35 ir 45 °C temperatūrose, per pirmąsias proceso minutes į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpia panašus minėtų jonų kiekis kaip ir 25 °C temperatūroje (~ 84 mg Cr<sup>3+</sup>/g) (3.7 pav. a, 3.14 pav., a). Tačiau proceso pusiausvyra yra pasiekama tik po 15 reakcijos minučių ir jos pabaigoje adsorbuojami beveik visi chromo jonai (87 – 97 %) (3.14 pav.).

Pastebėta, kad į hidrotalcito kristalų struktūrą terpiantis kobalto jonams, proceso pradžioje, didėjant reakcijos temperatūrai, adsorbuotas minėtų jonų kiekis nežymiai padidėja nuo: 70,57 mg Co<sup>2+</sup>/g (25 °C) iki 76,49 mg Co<sup>2+</sup>/g (35 °C) ir 74,65 mg Co<sup>2+</sup>/g (45 °C) (3.7 pav., a; 3.14 pav., a). Nors proceso pusiausvyros yra pasiekiamos greičiausiai (per 5 min.), tačiau po 30 adsorbcijos

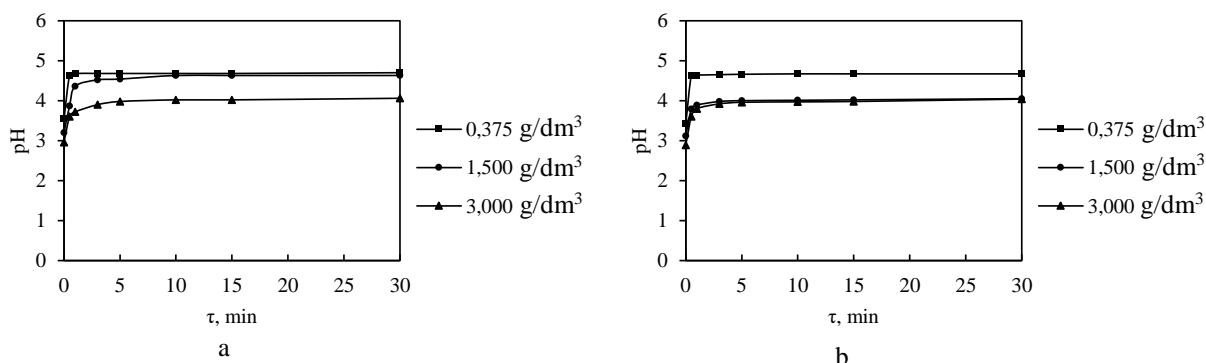
minučių į minėto junginio kristalų struktūrą įsiterpusių jonų kiekiai siekia tik 75 – 76 mg Co<sup>2+</sup>/g (3.14 pav., b).

Atlikus pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos hidrotalcitu eksperimentus 35 ir 45 °C temperatūrose, gauti milteliai buvo supilti į distiliuotą vandenį. Po 60 minučių desorbcijos rezultatai parodė, kad Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ir Cr<sup>3+</sup> jonų kiekiai skystojoje terpėje nesiekia net 0,35 % (3.3 lent.). Taigi, minėti pereinamųjų metalų jonai iš jų mišinio yra adsorbuojami pagal cheminę sąveiką.

**3.3 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos ir desorbcijos rezultatai

$Me^{x+}$ jonai	Temperatūra, °C	$c_{Me^{x+}}$ , g/dm <sup>3</sup>	Adsorbuotas $Me^{x+}$ jonų kiekis, mg/g	Desorbuotas $Me^{x+}$ jonų kiekis, mg/g
Cu <sup>2+</sup>	35	0,375	12,50	0
Co <sup>2+</sup>			12,47	0
Cr <sup>3+</sup>			12,50	0
Cu <sup>2+</sup>		1,5	49,83	0
Co <sup>2+</sup>			40,91	0
Cr <sup>3+</sup>			49,94	0,15
Cu <sup>2+</sup>		3	84,27	0
Co <sup>2+</sup>			76,49	0
Cr <sup>3+</sup>			93,70	0,21
Cu <sup>2+</sup>	45	0,375	12,48	0
Co <sup>2+</sup>			12,44	0
Cr <sup>3+</sup>			12,49	0
Cu <sup>2+</sup>		1,5	48,02	0
Co <sup>2+</sup>			41,38	0
Cr <sup>3+</sup>			49,56	0,12
Cu <sup>2+</sup>		3	84,80	0
Co <sup>2+</sup>			74,66	0,11
Cr <sup>3+</sup>			96,84	0,29

Nustatyta, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis skystosios terpės pH, kaip ir 25 °C temperatūros atveju, nežymiai padidėja proceso pradžioje ir toliau vykdant adsorbciją beveik nekinta. Esant 35 °C reakcijos temperatūrai didžiausios pH vertės (pH = 4,70 ir 4,63) užfiksuotos, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra atitinkamai lygios 0,375 ir 1,5 g/dm<sup>3</sup> (3.15 pav., a), o 45 °C (pH = 4,67) – kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375 g/dm<sup>3</sup> (3.15 pav., b).



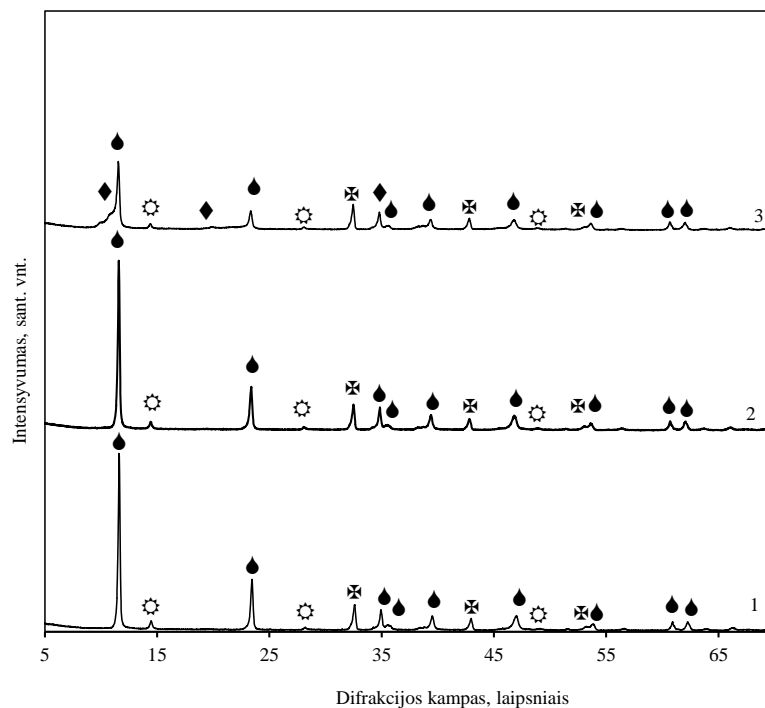
**3.15 pav.** pH kitimo kreivės, kai  $Me^{x+}$  jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje kinta nuo 0,375 iki 3 g/dm<sup>3</sup>, o adsorbicija vykdyta 35 °C (a) ir 45 °C (b) temperatūrose

Apibendrinus gautus rezultatus, nustatyta, kad, esant mažiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, temperatūra neturi įtakos  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ir  $Cr^{3+}$  jonų terpimuisi į hidrotalcito kristalų struktūrą. Tuo tarpu, padidinus  $c_{Me^{x+}}$  iki 3 g/dm<sup>3</sup>, hidrotalcito adsorbicijos geba vario, kobalto ir chromo jonams mažėjimo tvarka gali būti išdėstoma taip:

- |                                             | 35 °C                         | 45 °C                         |
|---------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| • kai $c_{Me^{x+}} = 1,5$ g/dm <sup>3</sup> | $Cr^{3+} / Cu^{2+} > Co^{2+}$ | $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ |
| • kai $c_{Me^{x+}} = 3$ g/dm <sup>3</sup>   | $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ | $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+}$ |

### 3.4 Adsorbcijos temperatūros įtaka hidrotalcito stabilumui

Siekiant įvertinti adsorbcijos temperatūros įtaką hidrotalcito stabilumui, buvo atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė ir vienalaikė terminė analizės (3.16 pav. – 3.19 pav.).



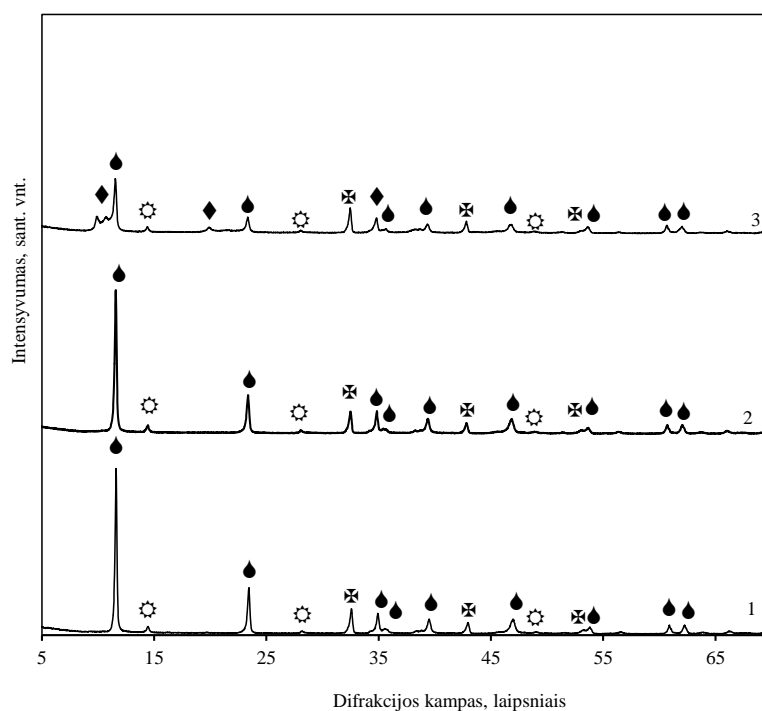
**3.16 pav.** Hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonais RSDA kreivės, kai adsorbcija vykdyta 35 °C temperatūroje, o  $c_{Me^{x+}}$  ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) yra lygi: 1 – 0,375; 2 – 1,5; 3 – 3. Čia: ● – hidrotalcitas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais, ○ – bemitas, ⊗ – magnio karbonatas ◆ - magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais

Nustatyta, kad, didinant adsorbcijos temperatūrą iki 35 °C, kai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi 0,375 ir 1,5  $\text{g}/\text{dm}^3$ , RSDA kreivėse identifikuoti tie patys junginiai, kaip ir 25 °C temperatūroje: hidrotalcitas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais, bemitas ir magnio karbonatas (3.10 pav., 1 ir 2 kreivės, 3.16 pav., 1 ir 2 kreivės). Kaip ir tikėtasi, dėl pereinamųjų metalų jonų terpmosi į tikslinio produkto kristalų struktūrą, pagrindinio hidrotalcitui būdingo difrakcinio maksimumo intensyvumas padidėja nuo 395 iki 437 smūgių sk./s, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375  $\text{g}/\text{dm}^3$  ir iki 426 smūgių sk./s, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 1,5  $\text{g}/\text{dm}^3$  (3.16 pav., 1 ir 2 kreivės).

Pažymėtina, kad, esant didžiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje ( $c_{Me^{x+}} = 3 \text{ g}/\text{dm}^3$ ), hidrotalcito kristalų struktūra yra ardoma, nes pagrindinės šiam junginiui būdingos difrakcinės smailės intensyvumas sumažėja beveik 3 kartus, iki 169 smūgių sk./s (3.16 pav., 3 kreivė). Be to, rentgenogramoje identifikuojamas ir naujai susidaręs



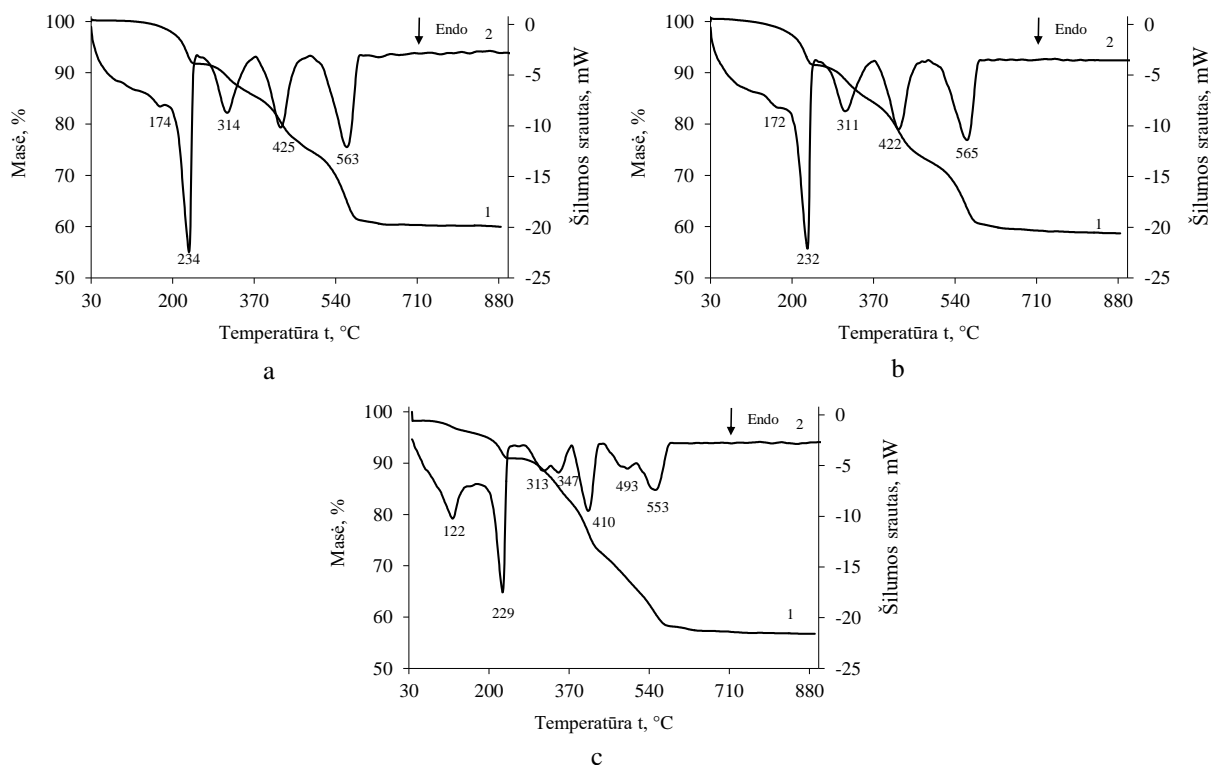
magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų ( $d$ ) yra lygūs 0,8939, 0,4466 ir 0,2583 nm (3.16 pav., 3 kreivė).



**3.17 pav.** Hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonais RSDA kreivės, kai adsorbicija vykdyta 45 °C temperatūroje, o  $c_{\text{Me}^{x+}}$  ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) yra lygi: 1 – 0,375; 2 – 1,5; 3 – 3. Čia: ● – hidrotalcitas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais, ○ – bemitas, ⊗ – magnio karbonatas ◆ – magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais

Ištirta, kad, padidinus reakcijos temperatūrą iki 45 °C ir esant mažiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, hidrotalcitas išlieka stabilus, o šiam junginiui būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas beveik nekinta ir yra lygus 400 smūgių sk./s, lyginant su po sintezės gautais rezultatais (3.17 pav., 1 kreivė). Tačiau, kai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi 1,5  $\text{g}/\text{dm}^3$ , minėtos smailės intensyvumas sumažėja iki 354 smūgių sk./s (3.17 pav., 2 kreivė). Pažymėtina, kad rentgenogramose neidentifikuoti naujai susidarę junginiai.

Nustatyta, kad, esant didžiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje ( $c_{\text{Me}^{x+}} = 3 \text{ g}/\text{dm}^3$ ), kaip ir 35 °C temperatūroje, hidrotalcitas yra nestabilus, nes jam būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas sumažėja iki 137 smūgių sk./s. Be to, po  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbicijos, produktuose susidaro magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais minėtais pereinamųjų metalų jonais (3.17 pav., 3 kreivė).



**3.18 pav.** Hidrotalcito su įsiterpusiais  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonais VTA kreivės, kai adsorbicija vykdyta  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, o  $c_{\text{Me}^{x+}}$  ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) yra lygi: a – 0,375; b – 1,5; c – 3. Čia: 1 – TG analizės kreivė, 2 – DSK analizės kreivė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus patvirtino vienalaikės terminės analizės duomenys (3.18 pav.). Pastebėta, kad, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi 0,375 ir  $1,5\text{ g}/\text{dm}^3$ , VTA kreivių pobūdis yra labai panašus į po sintezės gautų produktų VTA kreivę, nes pagrindinių endoterminių efektų temperatūros yra artimos (2.2 pav., 3.18 pav.). Be to, bendri masės nuostoliai siekia  $\sim 36 - 38\%$  (3.2 lent.)

Tačiau, esant mažiausiai  $\text{Me}^{x+}$  mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, dėl  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų terpmosi į hidrotalcito kristalų struktūrą, nežymiai padidėja absorbuotos šilumos vertės: nuo 284,11 iki 286,56 J/g ( $204 - 241\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nuo 137,02 iki 147,54 J/g ( $282 - 345\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), nuo 180,25 iki 181,28 J/g ( $395 - 451\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ir nuo 226,49 iki 242,96 J/g ( $518 - 587\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (2.1 lent., 3.4 lent.). Panaši tendencija pastebėta ir nagrinėjant po sintezės ir adsorbicijos gautų produktų masės nuostolius (2.1 lent., 3.4 lent.)

**3.4 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų adsorbcijos hidrotalcitu terminių virsmų reikšmės

Pradinio $Me^{x+}$ jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje, g/dm <sup>3</sup>	Adsorbcijos temperatūra, °C	Terminio virsmo temperatūra, °C	Proceso šiluma, J/g	Masės nuostoliai, %
0,375	45	204 – 241	286,56	7,97
		282 – 345	147,54	6,43
		395 – 451	181,28	10,46
		518 – 587	242,96	13,58
1,5		204 – 241	284,21	7,30
		282 – 345	137,93	6,12
		395 – 451	180,69	10,20
		518 – 587	227,51	12,23
3		204 – 241	207,58	4,65
		282 – 345	98,06	5,50
		395 – 451	120,48	10,28
		518 – 587	85,26	6,93

Pažymėtina, kad, esant  $c_{Me^{x+}}$  lygiai 1,5 g/dm<sup>3</sup> (pH = 3,12 – 3,20), hidrotalcito struktūra yra ardoma, todėl jam būdingų terminių virsmų intensyvumas sumažėja (3.18 pav., b). Tai aiškiai pastebima DSK kreivėje, nes minėtų endoterminių efektų absorbuotos šilumos vertės sumažėja nuo 286,56 iki 284,21 J/g (204 – 241 °C), nuo 147,54 iki 137,23 J/g (282 – 345 °C), nuo 180 iki 172,69 J/g (395 – 451 °C) ir nuo 242,96 iki 215,51 J/g (518 – 587 °C), lyginant su rezultatais, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 0,375 g/dm<sup>3</sup> (3.11 pav., 3.18 pav.). Panaši tendencija pastebėta ir nagrinėjant produktų masės nuostolius (3.4 lent.).

Nustatyta, kad, kad padidinus  $Me^{x+}$  mišinio koncentraciją skystojoje terpėje iki 3 g/dm<sup>3</sup>, greta hidrotalcito, RSDA kreivėje identifikuojamas magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais. Dėl šios priežasties DSK kreivėje taip pat stebimi ir šiam junginiui būdingi terminiai virsmai. Endoterminis efektas, esantis 122 °C temperatūroje atspindi OH<sup>-</sup> anijonų pasišalinimą tiek iš hidrotalcito, tiek iš magnio aliuminio nitrato hidroksido hidrato kristalų struktūros, o kiti du endoterminiai efektai (351 ir 475 °C temperatūrose) yra susiję su pakopiniu šio junginio skilimu, kai pašalinamos jo struktūroje esančios NO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupės (3.18 pav., c). Šie rezultatai sutampa su literatūroje pateiktais duomenimis [70-72].

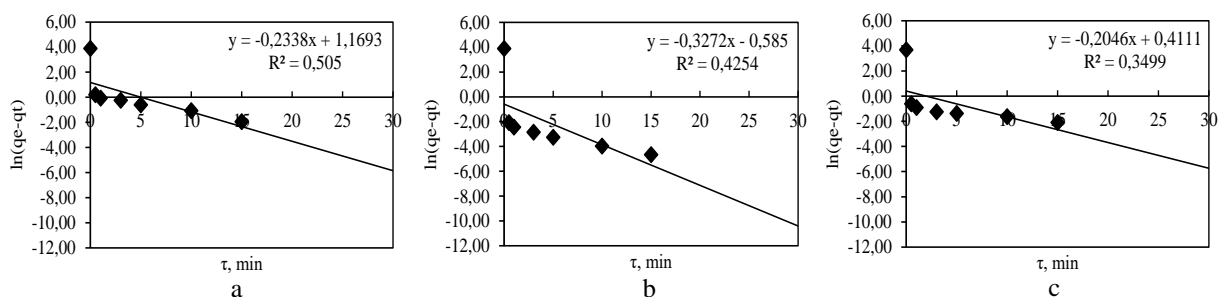
Taigi, didėjant reakcijos temperatūrai ir pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje, hidrotalcitas tampa nestabilus, nes jam būdingo difrakcinio maksimumo intensyvumas sumažėja 3 kartus. Be to, kartu su šiuo junginiu identifikuotas ir magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais.

### 3.5 Pereinamųjų metalų jonų vienalaikės adsorbcijos hidrotalcitu kinetiniai parametrai

Norint išsiaiškinti, ar adsorbcijos procesas vyksta pagal fizikinės, ar pagal cheminės sąveikos principus ir įvertinti reakcijos greičio konstantų reikšmes ( $k$ ), buvo taikyti pseudo pirmo laipsnio (Lagergren lygtis) ir pseudo antro laipsnio (Ho lygtis) kinetiniai modeliai.

Pažymėtina, kad, esant mažiausiai pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje ( $c_{Me^{x+}} = 0,375 \text{ g/dm}^3$ ), visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis jau proceso pradžioje (per 30 sekundžių) į hidrotalcito kristalų struktūrą įterpiami beveik visi  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonai, todėl šiems rezultatams kinetiniai modeliai nebuvo taikyti.

Taigi, tolimesniems skaičiavimams buvo naudojami  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijų hidrotalcitu duomenys, kai šių jonų mišinio koncentracija skystojoje terpėje yra lygi  $1,5$  ir  $3 \text{ g/dm}^3$ , o adsorbcijos temperatūra kito nuo  $25$  iki  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  (3.19 – 3.20 pav.).



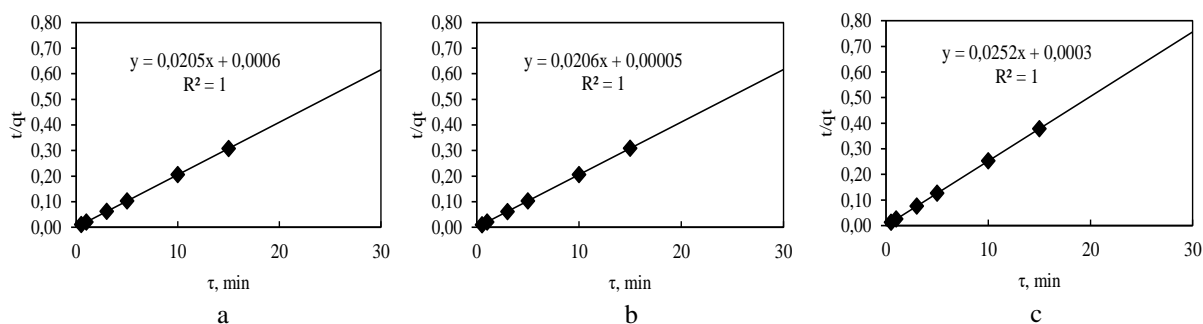
**3.19 pav.**  $q_e$  ir  $k_x$  verčių priklausomybė nuo  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Cr}^{3+}$  (b) ir  $\text{Co}^{2+}$  (c) jonų mišinio adsorbcijos trukmės pagal pseudo pirmojo laipsnio kinetinius modelius, kai pereinamųjų metalų jonų koncentracija skystojoje terpėje  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , o adsorbcija vykdyta  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje

Taikant Lagergren lygtį, kai  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi  $1,5 \text{ g/dm}^3$ , o procesas vykdytas  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, nustatyta, kad šis kinetinis modelis netinkamai aprašo  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  adsorbcijas hidrotalcitu, nes gautos tiesės reikšmingumo koeficiento  $R^2$  vertės kinta  $0,35 - 0,51$  intervale, o apskaičiuotos ir eksperimentiškai nustatytos pusiausvyrosios koncentracijos žymiai skiriasi:  $3,22$  ir  $48,89 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ ,  $1,79$  ir  $48,65 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{g}$  ir  $1,51$  ir  $39,78 \text{ mg Co}^{2+}/\text{g}$  (3.19 pav., 3.5 lent.).

**3.5 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai, taikant pseudo pirmojo laipsnio modelį

$Me^{x+}$ jonai	$c_{Me^{x+}}$ , $g/dm^3$	Temperatūra, $^{\circ}C$	$R^2$	$q_{e(eksp.)}$ , $mg \cdot g^{-1}$	$q_{e(aps.)}$ , $mg \cdot g^{-1}$
$Co^{2+}$	1,5	25	0,43	40,41	2,83
$Cu^{2+}$			0,51	48,99	3,41
$Cr^{3+}$			0,41	48,73	1,19
$Co^{2+}$		35	0,40	40,91	2,44
$Cu^{2+}$			0,50	49,83	4,26
$Cr^{3+}$			0,53	49,94	4,13
$Co^{2+}$		45	0,66	41,38	9,49
$Cu^{2+}$			0,77	48,02	17,09
$Cr^{3+}$			0,70	49,56	13,97

Ta pati tendencija pastebėta ir padidinus adsorbcijos temperatūrą iki 45  $^{\circ}C$ : Lagergren lygtis nėra tinkama apibūdinti tiriamus adsorbcijos procesus, nes  $R^2$  vertės nėra artimos 1 (0,4 – 0,77), o eksperimentiškai nustatytos ir apskaičiuotos pusiausvyrosios koncentracijos žymiai skiriasi (3.5 lentelė).



**3.20 pav.**  $q_e$  ir  $k_x$  verčių priklausomybė nuo  $Cu^{2+}$  (a),  $Cr^{3+}$  (b) ir  $Co^{2+}$  (c) jonų mišinio adsorbcijos trukmės pagal pseudo antrojo laipsnio kinetinius modelius, kai pereinamųjų metalų jonų koncentracija skystojoje terpėje  $c_{Me^{x+}}$  yra lygi 1,5  $g/dm^3$ , o adsorbcija vykdyta 25  $^{\circ}C$  temperatūroje

Tačiau, skaičiuojant pagal Ho lygtį, pastebėta, kad pastarasis modelis geriau aprašo minėtus rezultatus, kai adsorbcijos temperatūra kinta nuo 25 iki 45  $^{\circ}C$ , nes visų tiesių reikšmingumo koeficientai yra lygūs 1, o apskaičiuotos ir eksperimentiškai nustatytos pusiausvyrosios koncentracijos sutampa (3.6 lent.). Nustatyta, kad didžiausia  $k_2$  reikšmė ( $k_2 = 1,01 g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ) yra gauta  $Co^{2+}$  jonų atveju, kai adsorbcija vykdyta 25  $^{\circ}C$  temperatūroje, o mažiausia  $k_2$  vertė

( $k_2 = 0,07 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) yra būdinga  $\text{Cu}^{2+}$  jonams, kai adsorbcija vykdyta  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje (3.6 lent.).

**3.6 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai, taikant pseudo antrojo laipsnio modelį

$Me^{x+}$ jonai	$c_{Me^{x+}}$ , $\text{g}/\text{dm}^3$	Temperatūra, $^\circ\text{C}$	$R^2$	$q_{e(\text{eksp.})}$ , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$q_{e(\text{aps.})}$ , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2$ , $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ $\text{min}^{-1}$
$\text{Co}^{2+}$	1,5	25	1	40,41	40,16	0,89
$\text{Cu}^{2+}$			1	48,99	48,78	0,70
$\text{Cr}^{3+}$			1	48,73	48,78	4,67
$\text{Co}^{2+}$		35	1	40,91	40,65	1,01
$\text{Cu}^{2+}$			1	49,83	49,50	0,51
$\text{Cr}^{3+}$			1	49,94	49,75	0,51
$\text{Co}^{2+}$		45	0,99	41,38	40,65	0,15
$\text{Cu}^{2+}$			0,99	48,02	46,73	0,07
$\text{Cr}^{3+}$			0,99	49,56	48,54	0,09

Padidinus pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentraciją iki  $3 \text{ g}/\text{dm}^3$  ir šiems duomenims pritaikius pseudo pirmojo laipsnio kinetinį modelį, nustatyta, kad pastarasis, kaip ir anksčiau aptartais atvejais, nėra tinkamas apibūdinti  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ir  $\text{Co}^{2+}$  adsorbcijos procesus, nes tiesės reikšmingumo koeficientai  $R^2$  kinta  $0,44 - 0,75$  intervale, o eksperimentiškai nustatytos ir apskaičiuotos pusiausvyrosios koncentracijos ženkliai skiriasi (3.7 lent.).

**3.7 lentelė.** Pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos kinetiniai skaičiavimai, taikant pseudo pirmojo (Lagergren) ir pseudo antrojo (Ho) laipsnio modelius

$Me^{x+}$ jonai	$c_{Me^{x+}}$ , g/dm <sup>3</sup>	Temperatūra, °C	Pseudo 1 – ojo laipsnio modelis			Pseudo 2 – ojo laipsnio modelis			
			$R^2$	$q_{e(eksp.)}$ , mg·g <sup>-1</sup>	$q_{e(aps.)}$ , mg·g <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_{e(eksp.)}$ , mg·g <sup>-1</sup>	$q_{e(aps.)}$ , mg·g <sup>-1</sup>	$k_2$ , g·mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Co <sup>2+</sup>	3	25	0,48	74,86	7,93	1	74,86	74,07	0,30
Cu <sup>2+</sup>			0,61	76,71	7,17	1	76,71	76,34	0,29
Cr <sup>3+</sup>			0,59	87,47	9,05	1	87,47	86,96	0,26
Co <sup>2+</sup>		35	0,49	76,49	6,15	1	76,49	76,34	0,34
Cu <sup>2+</sup>			0,69	84,26	14,94	0,99	84,26	84,03	0,11
Cr <sup>3+</sup>			0,57	93,70	16,16	0,99	93,70	92,59	0,11
Co <sup>2+</sup>		45	0,44	74,66	1,48	1	74,66	74,63	2,56
Cu <sup>2+</sup>			0,63	84,80	12,23	1	84,80	84,03	0,14
Cr <sup>3+</sup>			0,75	96,84	22,23	0,99	96,84	96,15	0,06

Tiems patiems duomenims pritaikius pseudo antrojo laipsnio – Ho lygtį – iširta, kad pastarasis tinkamai aprašo pereinamųjų metalų jonų mišinio adsorbcijos mechanizmus, nes  $R^2$  reikšmės kinta nuo 0,99 iki 1, o eksperimentiškai nustatytos ir apskaičiuotos pusiausvyrosios koncentracijos beveik sutampa. Didžiausia  $k_2$  vertė ( $k_2 = 2,56 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) gauta kobalto jonų atveju, kai adsorbcija vykdyta 45 °C temperatūroje, o mažiausia šio parametro vertė ( $k_2 = 0,06 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pasiekama chromo jonų atveju, kai adsorbcija vykdyta toje pačioje temperatūroje (3.7 lent.)

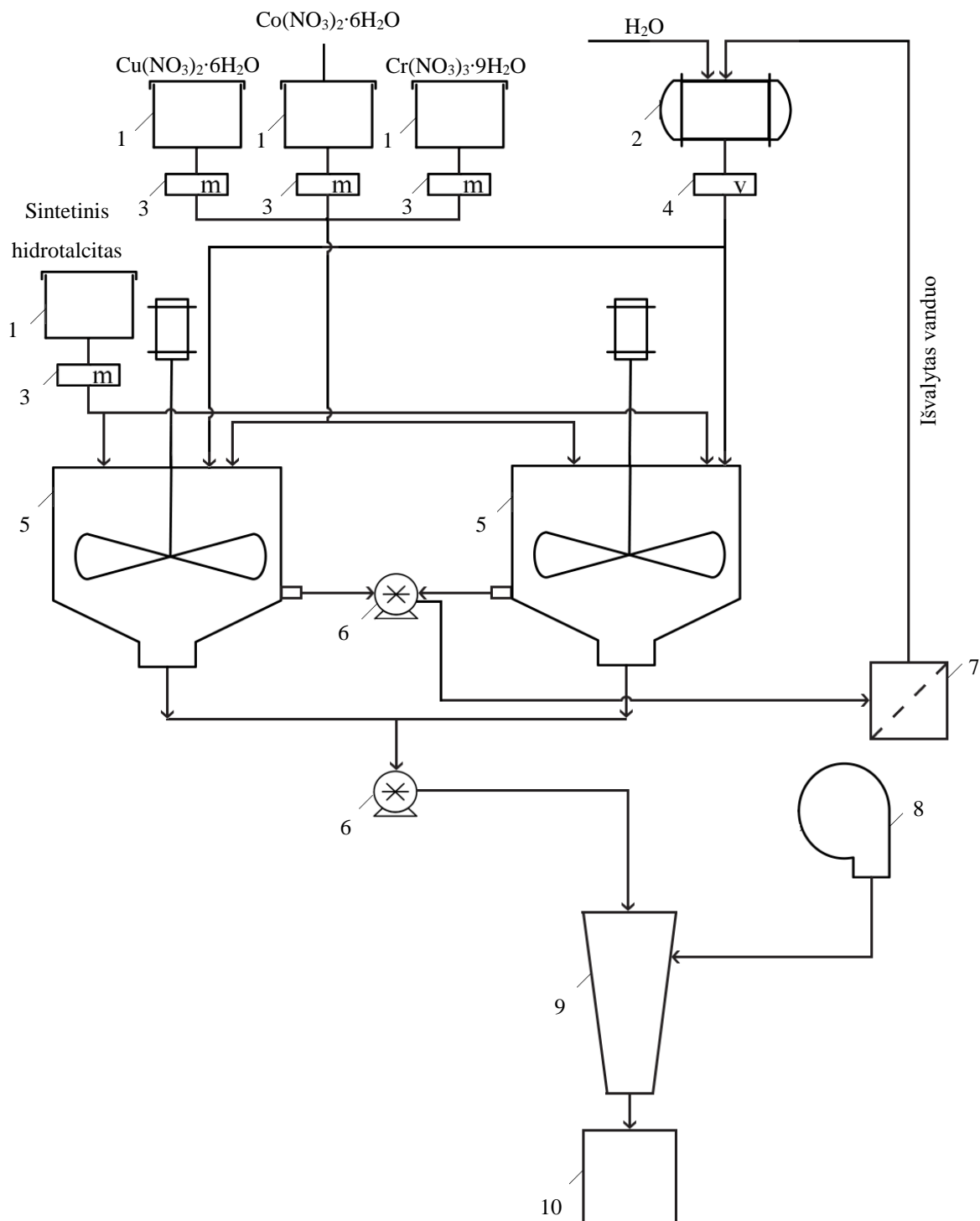
Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad visi pereinamųjų metalų jonai yra adsorbuojami pagal cheminę sąveiką, nes visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis minėtus procesus tinkamai apibūdina pseudo antrojo laipsnio (Ho lygtis) kinetinis modelis.

### 3.6 Hidrotalcito panaudojimo chemosorbento gamyboje rekomendacijos

Remiantis 3.1 – 3.4 skyriuose gautais rezultatais, rekomenduojama hidrotalcito panaudojimo periodinio veikimo chemosorbento gamyboje principinė technologinė schema, kuri yra pateikta 3.21 paveiksle. Chemosorbcijos proceso parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant hidrotalcitas išlieka stabilus ir adsorbuoja visus  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonus: pradinės pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos – 0,375 ir 1,5  $\text{g/dm}^3$ , chemosorbcijos temperatūra – 25 °C, jos trukmė – 30 minučių. Chemosorbcijos procesas susideda iš šių etapų: adsorberio praplovimo, reikiamos koncentracijos pereinamųjų metalų jonų mišinio paruošimo ir sintetinio hidrotalcito supylimo į adsorberį, 25 °C temperatūros palaikymo, skystosios terpės išleidimo, dekantavimo, gauto chemosorbento iškrovimo. Visos šios stadijos sudaro 1 darbo ciklą, kuris trunka 8 h. Gamyba vyksta 260 dienų. Vienam ciklui reikės 100 kg hidroterminėmis sąlygomis (200 °C; 3 h;  $\text{Mg/Al} = 2$ ) susintetinto hidrotalcito ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 23,3 kg;  $\text{MgCO}_3$  – 76,7 kg; 1000 kg  $\text{H}_2\text{O}$ ), kuris priklausomai nuo pasirinktos pradinės pereinamųjų metalų jonų mišinio koncentracijos adsorbuotų apie 1,25 kg  $\text{Me}^{x+}/100$  kg ir 5 kg  $\text{Me}^{x+}/100$  kg jonų. Norint pagaminti 0,375  $\text{g/dm}^3$  koncentracijos tirpalą, reikės sunaudoti šiuos žaliavų kiekius: 4,7 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 6,2 kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 9,6 kg  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ir 10  $\text{m}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Siekiant paruošti didesnės koncentracijos tirpalą ( $c_{\text{Me}^{x+}} = 1,5$   $\text{g/dm}^3$ ), reikės: 19,0 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 24,7 kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 38,5 kg  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ir 10  $\text{m}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ .

3.21 paveiksle pateiktoje periodinio veikimo chemosorbento gamybos technologinėje schemoje iš žaliavų bunkerių (1) svoriniais dozatoriais (3) pasverti reikiami vario, kobalto ir chromo nitratų hidratų kiekiai, reikalingi 0,375 arba 1,5  $\text{g/dm}^3$  koncentracijos pereinamųjų metalų jonų mišinio tirpalui paruošti, tiekiami į adsorberį/maišyklę (5), į kurią iš rezervuaro (2) tūriniu dozatoriumi įpilamas reikiamas  $\text{H}_2\text{O}$  kiekis. Paruošus pradinius pereinamųjų metalų tirpalus, į maišyklę/adsorberį (5) supilamas iš bunkerio (1) svoriniu dozatoriumi (3) pasvertas reikiamas sintetinio hidrotalcito kiekis.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų chemosorbcija vykdoma 25 °C temperatūroje 30 minučių. Po minėto proceso, nusėdus chemosorbento dalelėms, dalis skystosios terpės iš maišyklės/adsorberio (5) pašalinama siurbliu (6) ir išvaloma, naudojant filtrą (7). Po šio proceso gautas išvalytas vanduo yra grąžinamas atgal į gamybą. Hidrotalcitas su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais toliau siurbliu (6) tiekiamas į purkštuvinę džiovyklą (9), kurioje gaunamos 0,75 – 1 mm skersmens granulės (drėgnis – 1,5 – 2 %) ir vėliau į produkto bunkerį (10).





**3.21 pav.** Hidrotalcito panaudojimo periodinio veikimo chemosorbento gamyboje principinė schema. 1 – bunkeriai, 2 – vandens rezervuaras, 3 – svoriniai dozatoriai, 4 – tūriniai dozatoriai, 5 – maišyklės/adsorberiai, 6 – siurbliai, 7 – kasetinis filtras, 8 – kaloriferis, 9 – purkštuvinė džiovykla, 10 – produkto bunkeris

### 3.7 Darbuotojų sauga ir sveikata

Tiriamąjį darbą buvo naudojami įrenginiai, kurių ilgalaikis poveikis gali sukelti fizinius veiksmus, galinčius neigiamai įtakoti sveikatą. Ruošiant pradines sintezės medžiagas jų smulkinimui naudotas vibracinis diskinis malūnas „Pulverisette 9“. Atsižvelgus į minėto malūno technines specifikacijas, pagal DIN ISO 3746:2005 standartą, pastarasis skleidžia 74 dB(A) triukšmą. Remiantis Lietuvos Respublikos Sveikatos Apsaugos Ministro išleistu įsakymu „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“ [73] šis dydis neviršija įsakyme nurodytų ekspozicijos verčių, tačiau, saugant dirbančiojo klausą, rekomenduojama naudotis ausinėmis – tai viena iš asmeninių apsaugos priemonių. Taip pat, vykdant sintezės procesus buvo naudojamas slėginis indas, autoklavas. Šių indų periodinio tikrinimo dažnumas yra nurodytas Lietuvos Respublikos Ūkio Ministro išleistame įsakyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ [74]. Šiame įsakyme yra nurodomi saugos reikalavimai; atvejai, kuriems esant draudžiama naudotis įrenginiu (įtrūkimas, neveikianti slėgio ar temperatūros matavimo, reguliavimo sistema ir kt.). Autoklave sintezės metu pasiekama 200 °C temperatūra, todėl rekomenduojama naudotis tomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis, kurios saugo nuo karščio, pavyzdžiui, pirštinėmis.

Atliekant eksperimentus buvo naudojamos įvairios cheminės medžiagos ir jų mišiniai. Šios medžiagos specifinėmis pavojingumo ir atsargumo frazėmis yra apibūdintos CLP (*angl. classification, labelling and packaging*) reglamente. Tai nuo 2009 m. sausio 20 d. įsigaliojęs Europos Bendrijos reglamentas (Nr. 1272/2008), kuriame aptariamas cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimas, ženklavimas ir pakavimas [75]. Šis reglamentas įpareigoja įmones:

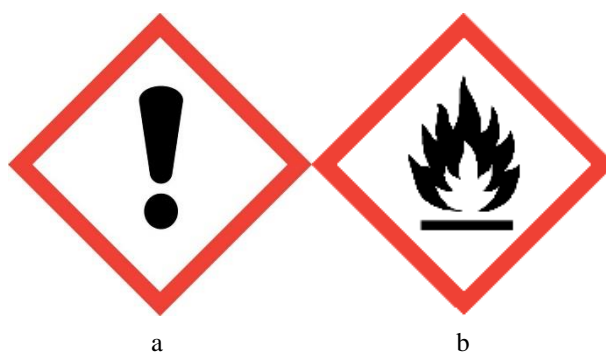
- klasifikuoti turimas chemines medžiagas ir mišinius bei pranešti apie klasifikaciją Europos Cheminių Medžiagų Agentūrai (ECHA);
- sudaryti klasifikuojamų cheminių medžiagų sąrašą (VI CLP reglamento priedas), kuris turi būti suderintas su Bendrija;
- sukurti klasifikavimo ir ženklavimo sistemą, sudarytą iš suderintųjų klasifikacijų (ECHA).

Pažymėtina, kad tiriamajame darbe buvo naudotas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CAS Nr. 1344-28-1) [76]. Aliuminio oksidas saugos duomenų lapuose nekvalifikuojamas kaip pavojingas, tačiau dirbant su šia medžiaga rekomenduojama naudoti butadiennitrilinio kaučiuko pirštines ir apsauginius akinius. Be to, susidarant dulkelėms, turi būti apsaugomi kvėpavimo takai, todėl reikia naudoti respiratorius, specialias kaukes su filtrais.

Tikslinio produkto sintezei taip pat buvo naudojamas  $\text{MgCO}_3$  (CAS Nr. 39409-82-0) [77]. Magnio karbonatas nėra pavojinga medžiaga, jis nedegus, tačiau, šiam junginiui užsidegus, išsiskiria pavojingos  $\text{CO}_2$  ir CO dujos. Gaisro atveju gesinimui netinka vandens srovė.

Rekomenduojama magnio karbonatą laikyti sandariai uždarytą, sausoje, vėsioje aplinkoje, toliau nuo rūgščių, nes su jomis reaguoja. Nors šis junginys, kaip ir minėtas anksčiau, nėra pavojingas, tačiau dirbant su  $MgCO_3$  patartina dėvėti šias asmenines apsaugos priemones: pirštines, darbo rūbus, apsauginius akinius ir respiratorius.  $MgCO_3$  patekus į akis, ar jo įkvėpus gali pasireikšti dirginimas.

Norint sustabdyti sintezės produkto karbonizaciją, jis yra perplaunamas acetonu  $C_3H_6O$  (CAS Nr. 67-64-1) [78]. Ši medžiaga yra pavojinga ir ženklinama atitinkamomis piktogramomis (3.22 pav.). Be to, acetonas yra apibūdinamas 3 pavojingumo ir 4 atsargumo frazėmis, kurios yra pateiktos 3.8 lentelėje.



**3.22 pav.** Pavojingumo piktogramos: dėmesio (a), degi medžiaga (b)

Dirbant su acetonu derėtų naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais, mūvėti tinkamas pirštines, vertėtų naudotis kvėpavimo takų apsauga, o baigus darbą rekomenduojama odą patepti kremu ar tepalu. Be to, dėvimi apsauginiai darbo drabužiai turi būti nedegūs.

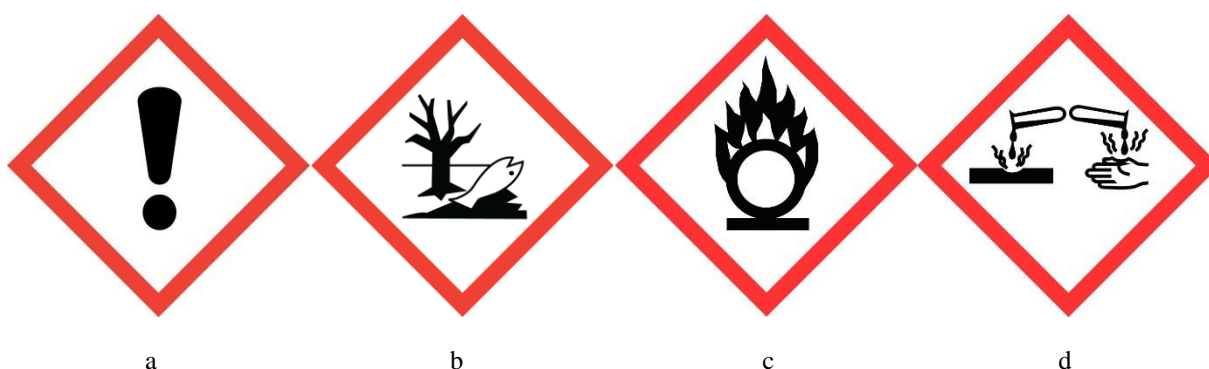
Sandėliuoti acetoną reikėtų  $15 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, laikyti atokiau nuo galinčių užsidegti šaltinių, imtis atsargumo priemonių, norint išvengti statinės iškvėvos. Dėl galimo sprogo pavojaus neleisti acetono garams patekti į rūsius, kanalizaciją ar duobes.

Acetonas klasifikuojamas kaip kvėpavimo takus arba odą jautrinanti medžiaga, kuri gali sukelti mieguistumą, galvos svaigimą. Prarijus gali pasireikšti pykinimas, vėmimas; patekus į akis sukelia smarkų dirginimą, ašaras, įkvėpus pasireiškia kosulys, skausmas, dusulys ir kvėpavimo sunkumas, nejautra. Odai turi nuriebalinamąjį poveikį.

**3.8 lentelė.** Acetono C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O pavojingumo bei atsargumo frazės [78]

<b>Pavojingumo frazės</b>	
H225	Labai degus skystis ir garai
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą
H336	Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą
<b>Atsargumo frazės – prevencinės</b>	
P210	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti
<b>Atsargumo frazės – atoveikis</b>	
P305 + P351 + P338	PATEKUS Į AKIS: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis
<b>Atsargumo frazės – sandėliavimas</b>	
P403 + P233	Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą
<b>Papildoma informacija apie pavojų</b>	
EUH066	Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą

Šiame darbe taip pat buvo naudojami pereinamųjų metalų jonų turintys komponentai. Vienas iš jų yra vario nitrato trihidratas Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (CAS Nr. 10031-43-3) [79]. Šis junginys saugos duomenų lapuose yra žymimas pavojingumo piktogramomis, kurios pavaizduotos 3.23 paveiksle. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O apibūdinimui naudojamos pavojingumo ir atsargumo frazės yra pateiktos 3.9 lentelėje.



**3.23 pav.** Pavojingumo piktogramos: a – atsargiai, b – pavojus aplinkai, c – oksidatorius, d – esdinanti medžiaga

Dirbant su šia medžiaga vertėtų naudoti apsauginius akinius, pirštines, dėvėti apsauginius darbo drabužius, o taip pat baigus darbą nusiplauti rankas.

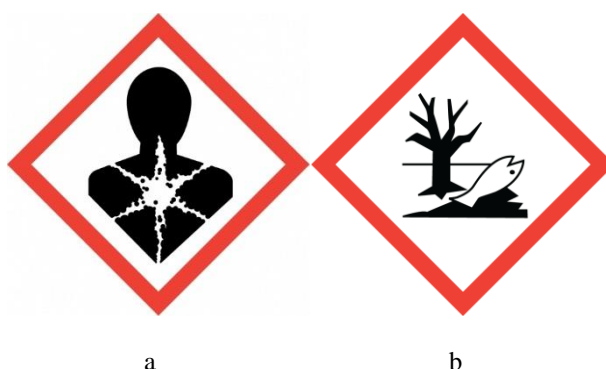
Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O turi būti laikomas vėsioje ir tamsioje vietoje, kurioje nesandėliuojamos organinės medžiagos; patalpa, kurioje laikoma ši medžiaga turi būti sausa ir vėsi. Kilus gaisrui

gesinti galima vandens čiurkšle, sausu cheminiu gesintuvu ar anglies dioksidu, taip pat alkoholiams atspariomis putomis.

**3.9 lentelė.** Vario nitrato trihidrato  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pavojingumo bei atsargumo frazės [79]

Pavojingumo frazės	
H272	Gali sukelti gaisrą, oksidatorius
H302	Kenksminga prarijus
H315	Sukelia odos dirginimą
H318	Sukelia smarkius akių pažeidimus
H400	Labai kenksminga vandens organizmams (lėtinis poveikis)
Atsargumo frazės	
P220	Laikyti atokiau nuo drabužių, lengvai užsidegančių medžiagų
P273	Vengti medžiagos patekimo į aplinką
P280	Mūvėti apsaugines pirštines, apsauginius akinius, dėvėti apsauginius drabužius
P305 + P351 + P338	Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, jei įmanoma tai padaryti atsargiai išimti kontaktinius lęšius, toliau plauti akis

Darbe taip pat buvo naudotas kobalto nitrato heksahidratas  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CAS Nr. 10026-22-9) [80]. Ši medžiaga saugos duomenų lapuose žymima kaip pavojinga ir yra priskiriama prie kancerogeninių, aplinkai kenksmingų medžiagų (3.24 pav.).



**3.24 pav.** Pavojingumo piktogramos: a – pavojinga, b – pavojus aplinkai

Dirbant su kobalto nitrato heksahidratu būtina naudotis asmeninėmis apsaugos priemonėmis. Asmuo, dirbantis su šia medžiaga, turi mūvėti tinkamas apsaugines pirštines, naudoti akių/veido apsaugas (apsauginius akinius su šoniniais skydais), saugoti kvėpavimo takus, dėvėti apsauginius

darbo drabužius. Labai svarbu, kad ši medžiaga nepatektų į kanalizaciją ar paviršinius, gruntinius vandenį, nes šis nitratas yra pavojingas visiems gyviems organizmams (3.10 lent.).

**3.10 lentelė.** Kobalto nitrato heksahidrato  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pavojingumo bei atsargumo frazės [80]

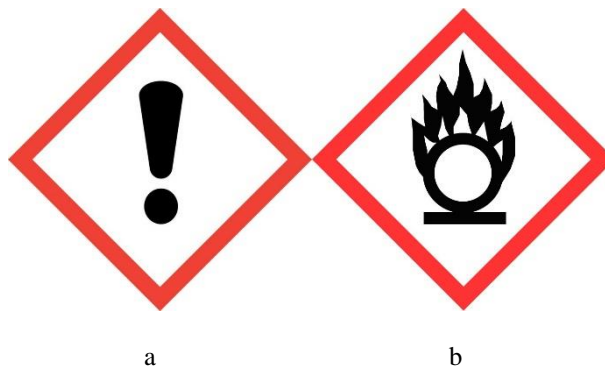
<b>Pavojingumo frazės</b>	
H317	Gali sukelti alerginę odos reakciją
H334	Įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą
H341	Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus
H350i	Gali sukelti vėžį įkvėpus
H360F	Gali pakenkti vaisingumui
H400	Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus (lėtinis poveikis)
H410	Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus (ūmus poveikis)
<b>Atsargumo frazės – <i>preveninės</i></b>	
P201	Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas
P273	Saugoti, kad nepatektų į aplinką
P280	Mūvėti apsaugines pirštines, apsauginius akinius, dėvėti apsauginius drabužius
<b>Atsargumo frazės – <i>atoveikis</i></b>	
P304 + P340	ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti
P342 + P311	Jeigu pasireiškia respiraciniai simptomai: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą/kreiptis į gydytoją

Nors ši medžiaga klasifikuojama kaip nedegi, tačiau, kilus gaisrui, jo negalima gesinti vandens srove, nes gali susidaryti azoto oksidai.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  reikia sandėliuoti patalpoje, kurioje yra ištraukiamoji ventiliacija. Indas, kuriame medžiaga laikoma turi būti sandariai uždarytas ir laikomas sausoje vietoje atokiau nuo šilumos šaltinių, oksidatorių ir amonio junginių. Rekomenduojama sandėliavimo temperatūra – 15 – 25 °C.

Šis junginys nėra klasifikuojamas kaip pavojingas, tačiau įkvėpus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gali sukelti alerginę reakciją, gali pasireikšti astmos simptomai, pasunkėti kvėpavimas. Prarijus gali pasireikšti viduriavimas, spazmai. Pažymima, kad ši medžiaga gali ir sukelti genetinius pakitimus, yra kancerogeninė ir kenkia vaisingumui. Be to, ji turi įtakos kraujo spaudimui.

Tiriamajame darbe buvo naudotas ir kitas pereinamųjų metalų jonų turintis komponentas – chromo nitrato nanohidratas  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (CAS Nr. 7789-02-8) [81]. Jis ženklintas pavojingumo piktogramomis, kurios pažymi, kad su šia medžiaga reikia elgtis atsargiai. Be to,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  yra oksidatorius, todėl didėja gaisro pavojus (3.25 pav.). Jį apibūdinančios pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 3.11 lentelėje.



**3.25 pav.** Pavojingumo piktogramos: a – dėmesio, b – oksidatorius

Dirbant su šia medžiaga rekomenduojama naudoti asmenines apsaugos priemones skirtas apsaugoti akis/veidą (akiniai su šoniniais skydais), odą (pirštines), kvėpavimo takus (respiratorius), taip pat patariama būti apsivilkus darbo drabužiais. Pažymėtina, kad pastarasis junginys dirgina odą ir sukelia smarkų akių dirginimą.

**3.11 lentelė.** Chromo nitrato nanohidrato  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  pavojingumo bei atsargumo frazės [81]

Pavojingumo frazės	
H272	Gali gaisro pavojus; oksidatorius
H315	Dirgina odą
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą
Atsargumo frazės – <i>preveninės</i>	
P221	Imtis visų atsargumo priemonių, kad nebūtų sumaišyta su degiomis medžiagomis
P280	Mūvėti apsaugines pirštines, apsauginius akinius, dėvėti apsauginius drabužius
Atsargumo frazės – <i>atoveikis</i>	
P302 + P352	PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens
P305 + P351 + P338	PATEKUS Į AKIS: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis

Chromo nitrato nanohidratas žymimas kaip nedegi medžiaga, tačiau turintis oksidacinių savybių, todėl reikia laikyti atokiau nuo galinčių užsiliepsnoti šaltinių. Kaip ir  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  atveju, kilus gaisrui vandens čiurkšle gesinti negalima, nes susidaro azoto oksidai.

Pastarąjį junginį patariama laikyti sausoje vietoje, sandariai uždarytą. Sandėliuoti šią medžiagą reikėtų taip, kad ji būtų kuo atokiau nuo degių medžiagų, o sandėliavimo temperatūra turėtų kisti 15 – 25 °C temperatūrų intervale.

Apibendrinus rezultatus, galima teigti, kad daugelis sintezėje ir adsorbicijoje naudojamų medžiagų yra pavojingos, todėl, norint apsisaugoti, turi būti naudojamos atitinkamos asmeninės apsaugos priemonės.



## IŠVADOS

1. Nustatyta, kad, didėjant pradinei  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų mišinio koncentracijai skystojoje terpėje nuo 0,375 iki 1,5 g/dm<sup>3</sup>, hidrotalcitas adsorbuoja beveik visus minėtus jonus. Tuo tarpu, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  yra lygi 3 g/dm<sup>3</sup>, hidrotalcito adsorbcijos geba  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonams mažėja, nes dėl skystosios terpės pH (pH = 3,09) yra ardoma šio junginio kristalų struktūra.
2. Ištirta, kad hidrotalcito adsorbcinėms savybėms įtakos turi ir reakcijos temperatūra. Didėjant šio parametro vertei iki 45 °C, kai  $c_{\text{Me}^{x+}}$  kinta nuo 0,375 iki 1,5 g/dm<sup>3</sup>, į hidrotalcito kristalų struktūrą įsiterpia beveik visi  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonai (48,02 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g; 49,56 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g), o adsorbuotas  $\text{Co}^{2+}$  jonų kiekis siekia tik 41,38 mg  $\text{Co}^{2+}$ /g. Tuo tarpu padidinus  $c_{\text{Me}^{x+}}$  iki 3 g/dm<sup>3</sup>, į šio junginio kristalų struktūrą įsiterpia 84,80 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g, 96,84 mg  $\text{Cr}^{3+}$ /g ir 74,66 mg  $\text{Co}^{2+}$ /g. Pažymėtina, kad, esant didžiausiai pradinei pereinamųjų metalų jonų koncentracijai ir reakcijos temperatūrai, hidrotalcitas tampa nestabilus, nes po adsorbcijos proceso kartu su šiuo junginiu susidaro magnio aliuminio nitrato hidroksido hidratas su įsiterpusiais minėtais jonais.
3. Nustatyta, kad hidrotalcitas  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonus iš jų mišinio adsorbuoja pagal cheminę sąveiką, nes desorbuotų minėtų jonų kiekiai skystojoje terpėje nesiekia net 0,5 %. Šiuos rezultatus patvirtino ir atlikti kinetiniai skaičiavimai. Ištirta, kad  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ir  $\text{Cr}^{3+}$  jonų adsorbcijos mechanizmus visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis tinkamai aprašo pseudo antrojo laipsnio (Ho) kinetinis modelis. Pasiūlyta hidrotalcito panaudojimo periodinio veikimo chemisorbento gamybos principinė schema.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. SAJID M, NAZAL M. K., IHSANULLAH, BAIG N., OSMAN A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. *Separation and Purification Technology*. 2018 31 January 2018;191:400-23.
2. IHSANULLAH, ABBAS A., AL-AMER A. M., LAOUI T., AL-MARRI M. J., NASSER M. S., et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*. 2016 8 January 2016;157:141-61.
3. ANIRUDHAN TS, DEEPA J. R., CHRISTA J. Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016 1 April 2016;467:307-20.
4. SIMATE GS, MALEDI N., OCHIENG A., NDLOVU S., ZHANG J., WALUBITA L. F. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016 June 2016;4(2):2291-312.
5. Agency for toxic substances and disease registry, inventor; Public health statment. Cobalt CAS#: 7440-48-4. 2004 April .
6. ZENG X, XU X., BOEZEN H. M., HUO X. Children with health impairments by heavy metals in an e-waste recycling area. *Chemosphere*. 2016 April 2016;148:408-15.
7. ZAMBELLI B, UVERSKY V. N., CIURLI S. Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*. 2016 December 2016;1864(12):1714-31.
8. PENG C, JIN R., LI G., LI F., GU Q. Recovery of nickel and water from wastewater with electrochemical combination process. *Separation and Purification Technology*. 2014 5 November 2014;136:42-9.
9. CAROLIN CF, KUMAR P. S., SARAVANAN A., JOSHIBA G. J., NAUSHAD M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017 June 2017;5(3):2782-99.
10. FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011 March 2011;92(3):407-18.
11. RENAULT F, SANCEY B., BADOT P. -, CRINI G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*. 2009 May 2009;45(5):1337-48.
12. DABRILAITĖ-KUDŽMIENĖ G., PALECKIENĖ R., ŠLINKŠIENĖ R. Koloidų chemijos laboratoriniai darbai. Kaunas: Leidykla "Technologija"; 2013.
13. RAČYS V., JANKŪNAITĖ D., URNIEŽAITĖ I. Pramoninių nuotekų valymas. UAB TEV; 2012.

14. LIANG X, ZANG Y., XU Y., TAN X., HOU W., WANG L., et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013 20 September 2013;433:122-31.
15. MICKEVIČIUS D. Cheminės analizės metodai. 2 dalis. Vilnius: "Žiburio" leidykla; 1999.
16. VALATKA E., editor. Cheminių reakcijų inžinerija. KTU Cheminės technologijos fakultetas; 2012.
17. DUNONIS J. Paviršiaus fizika ir chemija. Galdikas A. PI, editor. VšĮ Šiaulių universiteto leidykla; 2008.
18. HIEW BYZ, LEE L. Y., LEE X. J., THANGALAZHY-GOPAKUMAR S., GAN S., LIM S. S., et al. Review on synthesis of 3D graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018 Available online 15 February 2018.
19. CHEN Y, PENG J., XIAO H., PENG H., BU L., PAN Z., et al. Adsorption behavior of hydrotalcite-like modified bentonite for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and methyl orange removal from water. *Applied Surface Science*. 2017 31 October 2017;420:773-81.
20. XIAO L, MA W., HAN M., CHENG Z. The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011 15 February 2011;186(1):690-8.
21. SHERLALA AIA, RAMAN A. A. A., BELLO M. M., ASGHAR A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere*. 2018 February 2018;193:1004-17.
22. ZHANG F, DU N., LI H., LIU J., HOU W. Synthesis of Mg–Al–Fe–NO<sub>3</sub> layered double hydroxides via a mechano-hydrothermal route. *Solid State Sciences*. 2014 June 2014;32:41-7.
23. YUE X, LIU W., CHEN Z., LIN Z. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences*. 2017 March 2017;53:16-26.
24. CHEN JH, XING H. T., SUN X., SU Z. B., HUANG Y. H., WENG W., et al. Highly effective removal of Cu(II) by triethylenetetramine-magnetic reduced graphene oxide composite. *Applied Surface Science*. 2015 30 November 2015;356:355-63.
25. ZADAVIČIŪTĖ S., BANKAUSKAITĖ A., BALTAKYS K., EISINAS A. The study of C<sub>p</sub> determination of hydrotalcite intercalated with heavy metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017.
26. ZHANG H, HUANG F., LIU D., SHI P. Highly efficient removal of Cr(VI) from wastewater via adsorption with novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@MgAl-layered double-hydroxide. *Chinese Chemical Letters*. 2015 September 2015;26(9):1137-43.
27. XIN H., XINHONG Q., CHENYAN H., YAWEN L. Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2017;39(6).

28. SUN M, XIAO Y., ZHANG L., GAO X., YAN W., WANG D., et al. High uptake of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup> on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures. *Chemical Engineering Journal*. 2015 15 July 2015;272:17-27.
29. WANG H, CHEN J., CAI Y., JI J., LIU L., TENG H. H. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied Clay Science*. 2007 January 2007;35(1):59-66.
30. YANG L., DADWHAL M., SHAHRIVARI Z., OSTWAL M., LIU P.K.T., SAHIMI M., TSOTSIS T.T. Adsorption of Arsenic on Layered Double Hydroxides: Effect of the Particle Size. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(13):4742–4751.
31. DA'NA E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017 15 July 2017;247:145-57.
32. PENG W, LI H., LIU Y., SONG S. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*. 2017 March 2017;230:496-504.
33. Wu J., Zhu Y.J., Chen F. Ultrathin Calcium Silicate Hydrate Nanosheets with Large Specific Surface Areas: Synthesis, Crystallization, Layered Self-Assembly and Applications as Excellent Adsorbents for Drug, Protein, and Metal Ions. *Nano micro small*. 2013.
34. ZADAVIČIŪTĖ S., BALTAKYS K., EISINAS A., BANKAUSKAITĖ A. Adsorption Kinetic Parameters of Fe<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Ions by Gyrolite. *Materials science*. 2015;21.
35. ZADAVIČIŪTĖ S., BALTAKYS K., EISINAS A., BANKAUSKAITĖ A. Simultaneous adsorption at 25 C and the peculiarities of gyrolite substituted with heavy metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016.
36. TRGO M, PERIĆ J., MEDVIDOVIĆ N. V. A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead—modified zeolite-clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2006 25 August 2006;136(3):938-45.
37. WANG S, PENG Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010 1 January 2010;156(1):11-24.
38. SHU Z, GUO Q., CHEN Y., ZHOU J., GUO W., CAO Y. Accelerated sorption of boron from aqueous solution by few-layer hydrotalcite nanosheets. *Applied Clay Science*. 2017 1 December 2017;149:13-9.
39. SIKANDER U, SUFIAN S., SALAM M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017 3 August 2017;42(31):19851-68.
40. FORANO C, COSTANTINO U., PRÉVOT V., GUEHO C. T. Chapter 14.1 - Layered Double Hydroxides (LDH). *Developments in Clay Science*. 2013 2013;5:745-82.
41. ZHANG Z, ZENG H., LIU X., XU S., CHEN C., DU J. Modification of MgAl hydrotalcite by ammonium sulfate for enhancement of lead adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016 March 2016;60:361-8.

42. SOOD A., inventor; Process for removing heavy metal ions from solutions using adsorbents containing activated hydrotalcite. JAV patent US4752397A. 1988 1986.
43. PETROLINI DD, URQUIETA-GONZÁLEZ E. A., PULCINELLI S. H., SANTILLI C. V., MARTINS L. Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous-macroporous Al-Mg hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017 1 March 2017;240:149-58.
44. MISHRA G, DASH B., PANDEY S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*. 2018 1 March 2018;153:172-86.
45. WIERZBICKI D, BARAN R., DĘBEK R., MOTAK M., GRZYBEK T., GÁLVEZ M. E., et al. The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017 14 September 2017;42(37):23548-55.
46. BANKAUSKAITĖ A. Hidrotalcito hidroterminė sintezė, savybės ir panaudojimas [dissertation]. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas; 2014.
47. MISHRA G, DASH B., PANDEY S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*. 2018 1 March 2018;153:172-86.
48. SHEKOOHI K, HOSSEINI F. S., HAGHIGHI A. H., SAHRAYIAN A. Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *MethodsX*. 2017 2017;4:86-94.
49. BHATTA LKG, SUBRAMANYAM S., CHENGALA M. D., OLIVERA S., VENKATESH K. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2015 15 September 2015;103:171-96.
50. KOU J, CHENG S., WANG J., XIE X. Synthesis and characterization of Cu/Cr hydrotalcite-like compounds and their highly efficient application in catalytic synthesis of benzoin methyl ether. *Chemical Engineering Journal*. 2017 1 September 2017;323:565-71.
51. XIAO S, ZHANG Y., GAO P., ZHONG L., LI X., ZHANG Z., et al. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*. 2017 1 March 2017;281:327-36.
52. RAO MM, REDDY B. R., JAYALAKSHMI M., JAYA V. S., SRIDHAR B. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*. 2005 15 February 2005;40(2):347-59.
53. THEISS FL, AYOKO G. A., FROST R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*. 2016 15 October 2016;383:200-13.
54. OTHMAN M. R., HELWANI Z., MARTUNUS, FERNANDO W. J. N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*. 2009;23(9):335-346.

55. RAMOS-RAMÍREZ E, ORTEGA N. L. G., SOTO C. A. C., GUTIÉRREZ M. T. O. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol–gel hydrotalcite-like compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 2009 30 December 2009;172(2):1527-31.
56. ZI GU, JOHN JAMES ATHERTON, ZHI PING XU. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. *Chem Commun*. 2015.
57. CONTEROSITO E, GIANOTTI V., PALIN L., BOCCALERI E., VITERBO D., MILANESIO M. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta*. 2018 30 January 2018;470:36-50.
58. ZADAVIČIŪTĖ S., BALTAKYS K., BANKAUSKAITĖ A. The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite. *J Therm Anal Calorim*. 2016;127:1-8.
59. BUDHYSUTANTO WN, KRAMER H. J. M., VAN AGTERVELD D., TALMA A. G., JANSSENS P. J. Pre-treatment of raw materials for the hydrothermal synthesis of hydrotalcite-like compounds. *Chemical Engineering Research and Design*. 2010 November 2010;88(11):1445-9.
60. KOVANDA F, ROJKA T., BEZDIČKA P., JIRÁTOVÁ K., OBALOVÁ L., PACULTOVÁ K., et al. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni–Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009 January 2009;182(1):27-36.
61. ŠIAUČIŪNAS R. BK, editor. Kalcio hidrosilikatai: filosilikatų grupės, junginių sintezė, savybės ir naudojimas. Mokslo monograma. Kaunas: Leidykla "Technologija"; 2010.
62. IVÁNOVÁ D, ALBERT P., KAVULIČOVÁ J. Nitrate removal from model aqueous solutions and real water by calcined Mg/Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*. 2018 February 2018;152:65-72.
63. MA W, ZHAO N., YANG G., TIAN L., WANG R. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydrotalcite-like compound. *Desalination*. 2011 1 March 2011;268(1):20-6.
64. OGATA F, UETA E., KAWASAKI N. Characteristics of a novel adsorbent Fe–Mg-type hydrotalcite and its adsorption capability of As(III) and Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018 25 March 2018;59:56-63.
65. ANIRUDHAN T. S., SUCHITHRA P. S. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling for the Adsorption of Heavy Metals onto Chemically Modified Hydrotalcite. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2010;17(4).
66. YANG F., SUN S., CHEN X., CHANG Y., ZHA F., LEI Z. Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from water. *Applied Clay Science*. 2016;123:134-140.
67. ŠIAUČIŪNAS R., BALTAKYS K., BALTUŠNIKAS A., editor. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. UAB "Vitae Litera"; 2007.
68. BRUŽAITĖ I. KV, editor. Tirpalų chemija. Leidykla "Technologija"; 2011.

69. DUKŠTIENĖ N., DABRILAITĖ-KUDŽMIENĖ G., PALECKIENĖ R., editor. Fizikocheminės analizės laboratoriniai darbai. Leidykla "Technologija"; 2011.
70. Ahmet A., Z. Birgül, Mafra L. A Simple Mechanochemical Route to Layered Double Hydroxides: Synthesis of Hydrotalcite-Like Mg-Al-NO<sub>3</sub>-LDH by Manual Grinding in a Mortar. *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2009;635(9-10):1470-1475.
71. UREÑA-AMATE MD, BOUTARBOUCH N. D., SOCIAS-VICIANA M. D. M., GONZÁLEZ-PRADAS E. Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations. *Applied Clay Science*. 2011 June 2011;52(4):368-73.
72. MAHJOUBI FZ, KHALIDI A., ABDENNOURI M., BARKA N. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. *Journal of Taibah University for Science*. 2017 January 2017;11(1):90-100.
73. Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministro išleistas įsakymas „Dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“. [Internet]. []. Available from: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.5ED52629C3C4>.
74. Lietuvos respublikos ūkio ministro įsakymas „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“. [Internet]. []. Available from: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.A989AE5C41BB>.
75. Cheminių medžiagų klasifikavimas ir ženklavimas pagal CLP reglamentą. [Internet]. []. Available from: <http://chemija.gamta.lt/cms/index?rubricId=20a9320d-9bd2-4726-b795-1c4798fa0fbe>.
76. Aliuminio oksido saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 [Internet].; 2018 [updated Peržiūrėjimo data 31.01.2018; ]. Available from: [http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de\\_DE/-/EUR/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA\\_CHEM-101061&DocumentType=MSD&DocumentId=101061\\_SDS\\_LT\\_LT.PDF&DocumentUID=5529347&Language=LT&Country=LT&Origin=PDP&Display=inline](http://www.merckmillipore.com/INTERSHOP/web/WFS/Merck-DE-Site/de_DE/-/EUR/ShowDocument-File?ProductSKU=MDA_CHEM-101061&DocumentType=MSD&DocumentId=101061_SDS_LT_LT.PDF&DocumentUID=5529347&Language=LT&Country=LT&Origin=PDP&Display=inline).
77. Magnio hidroksido karbonato saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr 1907/2006 (REACH) [Internet].; 2017 [updated 2017 07 06]. Available from: [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/lt/3/SDB\\_3530\\_LT\\_LT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/lt/3/SDB_3530_LT_LT.pdf).
78. Acetonas CAS No 67-64-1, saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr 1907/2006 (REACH) [Internet].; 2016 [updated 2016 04 28]. Available from: [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/lt/K/SDB\\_KK40\\_LT\\_LT.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/lt/K/SDB_KK40_LT_LT.pdf).
79. Cupric nitrate trihydrate Material Safety Data Sheet [Internet].; 2013 [updated 2013 05 21]. Available from: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927142>.
80. Cobalt nitrate hexahydrate, Material Safety Data Sheet [Internet].; 2013 [updated 2013 05 21]. Available from: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923525>.
81. Chromium Nitrate Nonahydrate, Material Safety Data Sheet [Internet].; 2013 [updated 2013 05 21]. Available from: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923470>.