УДК 544.726

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ Zn^{2+}

^{1,2}Ярусова С.Б., ²Гордиенко П.С., ^{2,3}Буравлев И.Ю., ²Жевтун И.Г., ¹Нарбутович А.А.

¹ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса»,
Владивосток, e-mail: narbutovich7451@bk.ru;

²ФГБУН «Институт химии» Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, e-mail: yarusova_10@mail.ru;

³ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток

В работе представлены результаты исследования сорбционных свойств силикатного сорбента, полученного автоклавным методом из отходов производства борной кислоты с содержанием основных компонентов, мас. %: SiO_2 – 32,2%; CaO – 28,4; SO_3 – 31,3%; Fe_2O_3 – 2,7%. Исследован процесс сорбции ионов цинка из водных растворов в статических условиях при 20 °С из водных растворов хлорида цинка. Установлено, что максимальная сорбционная емкость силикатного сорбента составляет 1,4 ммоль·г⁻¹. Показано, что процесс сорбции ионов Zn^{2+} протекает достаточно интенсивно, и время достижения равновесия составляет 30 мин. Проведен расчет значений свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ_{x.p.}$) для соответствующих химических реакций хлорида цинка с компонентами сорбента. Согласно рассчитанным значениям $\Delta G^\circ_{x.p.}$ термодинамически возможными являются реакция взаимодействия хлорида цинка с силикатом кальция (–291,4 кДж·моль⁻¹) и реакция взаимодействия хлорида цинка с карбонатом кальция (–249,6 кДж·моль⁻¹). Данные атомно-абсорбционной спектроскопии показали, что с увеличением исходной концентрации ионов Zn^{2+} в растворах увеличивается и концентрация ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции. Результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, коррелируют с результатами анализа элементного состава твердых осадков после сорбции, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода. Указанные физико-химические методы анализа фильтратов и твердых осадков после сорбции показали, что основным механизмом сорбции во всех рассматриваемых случаях является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} в соединениях, присутствующих в составе силикатного сорбента.

Ключевые слова: отходы производства борной кислоты, силикатный сорбент, ионы цинка, сорбция

USING OF SILICATE SORBENT FOR AQUEOUS SOLUTIONS PURIFICATION FROM ZINC IONS Zn^{2+}

^{1,2}Yarusova S.B., ²Gordienko P.S., ^{2,3}Buravlev I.Yu., ²Zhevtun I.G., ¹Narbutovich A.A.

¹Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, e-mail: narbutovich7451@bk.ru;

²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, e-mail: yarusova_10@mail.ru;

³Far Eastern Federal University, Vladivostok

The paper presents the results of sorption properties study of silicate sorbent obtained by autoclave method from wastes of boric acid production with the content of the main components, by weight. %: SiO_2 – 32.2%; CaO – 28.4; SO_3 – 31.3%; Fe_2O_3 – 2.7%. The process of zinc ions sorption from aqueous solutions under static conditions at 20 °C from aqueous solutions of zinc chloride was studied. It is found that the maximum sorption capacity of silicate sorbent is 1.4 mmol·g⁻¹. It is shown that the process of Zn^{2+} ions sorption is intensive, and achieves equilibrium time is 30 minutes. The values of the Gibbs energy (ΔG°) for the corresponding chemical reactions of zinc chloride with sorbent components are calculated. According to the calculated values of ΔG° , the reaction of zinc chloride interaction with calcium silicate (–291.4 kJ mol⁻¹) and interaction of zinc chloride with calcium carbonate (–249.6 kJ mol⁻¹) is thermodynamically possible. The data of atomic absorption spectrometry showed that an increase of the initial concentration of Zn^{2+} ions in solutions also causes the increase of Ca^{2+} ions concentration after sorption. The results obtained by the method of atomic absorption spectrometry correlate with the analysis results of the elemental composition of solid precipitates after sorption performed with the energy dispersive X-ray fluorescent method. These physicochemical methods for the analysis of filtrates and solid precipitates after sorption showed that the main mechanism of sorption in all cases is the cation exchange of Ca^{2+} ions for Zn^{2+} ions in compounds present in the silicate sorbent composition.

Keywords: boric acid production waste, silicate sorbent, zinc ions, sorption

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами в результате деятельности различных промышленных предприятий является актуальной проблемой, требующей разработки экологически безопасных и дешевых сорбционных материалов для детоксикации загрязненных объектов.

Среди неорганических материалов, используемых для извлечения ионов тяжелых металлов, в том числе цинка, особую группу представляют природные и синтетические силикаты [1–3].

Авторы [4–6] рассматривают силикаты и гидросиликаты кальция определенного

состава и структуры как соединения, которые могут использоваться при очистке водных растворов от ионов Zn^{2+} .

Цель исследования – изучение сорбционных свойств материала на основе гидросиликата кальция (далее – силикатного сорбента), полученного из техногенных отходов производства борной кислоты (борогипса), по отношению к ионам Zn^{2+} .

Материалы и методы исследования

Для получения сорбента использовали отходы производства борной кислоты – борогипс с удельной поверхностью $12,9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 32,2%; CaO – 28,4; SO_3 – 31,3%; Fe_2O_3 – 2,7%. Дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезём являются основными компонентами вышеуказанных отходов. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в стехиометрическом соотношении. Полученную смесь подвергали автоклавной обработке при давлении $1,7 \cdot 10^5 \text{ Па}$ в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, промывали осадок дистиллированной водой, нагретой до $60\text{--}70^\circ\text{C}$, отделяли от раствора фильтрованием и сушили при температуре 85°C . Выход целевого продукта контролировали по количеству гидроксида калия, прореагировавшего в результате реакции [7].

Исследования по сорбции ионов Zn^{2+} проводили при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:40, в статических условиях при 20°C из водных растворов ZnCl_2 в течение 3 ч. Предварительно готовили серию растворов хлорида цинка с начальными концентрациями в диапазоне от 1,6 до $79,7 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Также параллельно проводили опыты с борогипсом (состав указан выше), из которого был получен силикатный сорбент, и с карбонатом кальция (квалификации «х.ч.»), присутствующем в виде примеси в исходном сырье и силикатном сорбенте.

Кинетику сорбции исследовали при условиях, аналогичных вышеуказанным, во временных интервалах – от 1 до 120 мин. Начальная концентрация ионов Zn^{2+} составляла $16,0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через определенные промежутки времени растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов Zn^{2+} .

Сорбционную емкость (A_c , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) силикатного сорбента рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Zn^{2+} в растворе, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$; C_p – равновесная концентрация ионов Zn^{2+} в растворе, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов Zn^{2+} (α , %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в Cu K_α -излучении.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) определяли по адсорбции азота на приборе «Сорбтометр-М».

Содержание ионов Zn^{2+} и Ca^{2+} в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитическим линиям 213,9 и 422,6 нм соответственно. Предел обнаружения ионов цинка в водных растворах составляет $0,001 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$, кальция – $0,0005 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Относительная ошибка определения ионов цинка методом ААС составляет 15 %, кальция – 10 %.

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты РФА показали, что синтезированный образец состоит из аморфной фазы, а также содержит кристаллическую фазу карбоната кальция. В результате обжига образца происходит переход аморфных гидросиликатов кальция в кристаллическую фазу волластонита CaSiO_3 триклинной модификации, о чем свидетельствуют данные РФА образца после обжига при 900°C . Удельная поверхность исследуемого материала варьировала от $30,8$ до $80,0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

На рис. 1 приведена зависимость величины сорбционной емкости силикатного сорбента из борогипса от исходной концентраций ионов Zn^{2+} . Для эффективных сорбентов, имеющих высокие значения степени извлечения ионов из растворов, т.е. когда исходные концентрации ионов ($C_{\text{исх}}$) значительно выше равновесных концентраций (C_p), нецелесообразно построение изотермы сорбции в виде зависимости величины сорбции (A_c) от равновесной концентрации (C_p),

так как теряется наглядность того, при каких значениях исходных концентраций мы имеем соответствующие величины сорбции.

Для оценки сорбционных свойств силикатного сорбента полученные экспериментальные данные анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

$$C_p/A_c = (1/A_{\max} k) + C_p/A_{\max},$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Zn^{2+} в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра.

Найденные параметры уравнения Ленгмюра: $k = 59,03 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$, $A_m = 1,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

На рис. 2 приведена кинетическая кривая сорбции ионов Zn^{2+} силикатным сорбентом.

Как видно из приведенной кинетической кривой, процесс сорбции ионов Zn^{2+} протекает достаточно интенсивно, и время достижения равновесия составляет 30 мин (степень извлечения ионов Zn^{2+} составляет 99,1%).

Исследование механизма сорбции ионов Zn^{2+} силикатным сорбентом проводили посредством расчета значений свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{x,p}^\circ$) для соответствующих химических реакций хлорида цинка с компонентами сорбента. Ранее установлено, что получаемые в автоклавных условиях силикатные сорбенты представляют собой многокомпонентную систему, и при исследовании механизма сорбции необходимо учитывать возможность взаимодействия солей метал-

лов с гидросиликатом кальция, $CaCO_3$, SiO_2 и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. С этой целью проведен расчет значений свободной энергии Гиббса для соответствующих химических реакций. Для расчета использовали данные, приведенные в [8, 9]. Согласно рассчитанным значениям $\Delta G_{x,p}^\circ$, термодинамически возможными являются следующие реакции:

Проведенные термодинамические расчеты подтверждают исследования, проведенные с привлечением современных физико-химических методов анализа фильтратов и твердых осадков после сорбции, а также борогипса и компонентов, входящих в состав сорбента.

В контрольном опыте непосредственно борогипс характеризовался незначительной величиной сорбционной емкости по сравнению с полученным из него силикатным сорбентом (до $0,18 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), что обусловлено наличием микропримесей в исходном сырье. Результаты контрольного опыта с карбонатом кальция $CaCO_3$ показали, что сорбционная емкость карбоната кальция также существенно ниже по сравнению с исследуемым силикатным сорбентом.

Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости (A_e) от исходной концентрации ($C_{исх}$) ионов Zn^{2+} в растворе

Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции ионов Zn^{2+} силикатным сорбентом

Рис. 3. Зависимости содержания цинка и кальция в осадках после сорбции от исходной концентрации ионов Zn^{2+} в растворе [10]

Данные атомно-абсорбционной спектроскопии показали, что с увеличением исходной концентрации ионов Zn^{2+} в растворах увеличивается и концентрация ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции, что свидетельствует о замещении ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} в компонентах силикатного сорбента. Данные, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, коррелируют

с результатами анализа элементного состава твердых осадков после сорбции, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода (рис. 3).

Из представленного рисунка видно, что с увеличением исходной концентрации ионов Zn^{2+} в растворе в осадках после сорбции уменьшается содержание кальция и увеличивается содержание цинка.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что основным механизмом сорбции во всех рассматриваемых случаях является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} в соединениях, присутствующих в составе силикатного сорбента.

Заключение

Исследован процесс извлечения ионов цинка из водных растворов силикатным сорбентом, полученным из отходов производства борной кислоты. Найдено, что максимальная сорбционная емкость силикатного сорбента составляет $1,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Показано, что процесс сорбции ионов Zn^{2+} протекает достаточно интенсивно, и время достижения равновесия составляет 30 мин. Установлено, что термодинамически возможными являются реакция взаимодействия хлорида цинка с силикатом кальция ($\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = -291,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и реакция взаимодействия хлорида цинка с карбонатом кальция ($\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = -249,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Установлено, что с увеличением исходной концентрации ионов Zn^{2+} в растворах, увеличивается и концентрация ионов Ca^{2+} в фильтрах после сорбции. Результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, коррелируют с результатами анализа элементного состава твердых осадков после сорбции, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода. Указанные физико-химические методы анализа фильтратов и твердых осадков после сорбции показали, что основным механизмом сорбции во всех рассматриваемых случаях является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} в соединениях, присутствующих в составе силикатного сорбента. Таким образом, силикатный сорбент, полученный из отходов борного производства, может использоваться в процессах извлечения ионов Zn^{2+} из водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 4.5913.2017/8.9 (Министерство образования и науки Российской Федерации) и при поддержке проекта № 18-3-024 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг.

Список литературы

1. Sheikhhosseini A., Shirvani M., Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals // *Geoderma*. – 2013. – vol. 192. – P. 249–253. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.07.013.
2. Kim J., Kwak S.-Y. Efficient and selective removal of heavy metals using microporous layered silicate AMH-3 as sorbent // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – vol. 313. – P. 975–982. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.143.
3. Bhadoria R., Singh B.K., Tomar R. Sorption of toxic metals on sodium aluminosilicate (NAS) // *Desalination*. – 2010. – vol. 254. – P. 192–200.

4. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита: дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2003. – 233 с.

5. Ziegler F., Gieré R., Johnson C.A. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – vol. 35, no. 22. – P. 4556–4561. DOI: 10.1021/es001768m.

6. Chen Q., Hills C.D., Yuan M., Liu H., Tyrer M. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – vol. 153. – P. 775–783. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.023.

7. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Мелконян Р.Г., Азарова Ю.А., Якименко Л.В., Крысь Ю.И. Сорбция ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом из отходов борного производства // *Техника и технология силикатов*. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 20–27.

8. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

9. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

10. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Азарова Ю.А. Исследование сорбции тяжелых металлов сорбентами на основе силикатов кальция, полученными из техногенных отходов переработки боросодержащего минерального сырья // *Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР: материалы XVI междунар. науч.-практ. конференции-конкурса научных докладов студентов, аспирантов и молодых исследователей (г. Владивосток, 17–18 апреля 2014 г.)*. – Владивосток, 2014. – С. 147–156.

References

1. Sheikhhosseini A., Shirvani M., Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 2013, no. 192, pp. 249–253. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.07.013.
2. Kim J., Kwak S.-Y. Efficient and selective removal of heavy metals using microporous layered silicate AMH-3 as sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2017, no. 313, pp. 975–982. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.143.
3. Bhadoria R., Singh B.K., Tomar R. Sorption of toxic metals on sodium aluminosilicate (NAS). *Desalination*, 2010, no. 254, pp. 192–200. doi: DOI10.1016/j.desal.2009.11.016
4. Akat'eva L.V. Sintez i fiziko-khimicheskie svoistva ksonotlita i wollastonita [Synthesis and physicochemical properties of xonotlite and wollastonite]. *Dissertatsiia na soiskanie uchenoi stepeni kandidata khimicheskikh nauk*. Moscow, IONKh RAN, 2003, 233.
5. Ziegler F., Gieré R., Johnson C.A. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 22, no. 35, pp. 4556–4561. DOI: 10.1021/es001768m.
6. Chen Q., Hills C.D., Yuan M., Liu H., Tyrer M. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, no. 153, pp. 775–783. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.023.
7. Iarusova S.B., Gordienko P.S., Melkonian R.G., Azarova Iu.A., Iakimenko L.V., Krysy Iu.I. Sorption of nickel ions by the silicate sorbent derived from boric production wastes [Sorbsiia ionov nikelia silikatnym sorbentom iz otkhodov boronogo proizvodstva]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov - Technique and technology of silicates*, 2013, vol. 3, no. 20, pp. 20–27.
8. Riabin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. *Termodinamicheskie svoistva veshchestv* [Thermodynamic properties of substances]. *Spravochnik*. Leningrad, Khimiia, 1977, 392.
9. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosian O.P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow, Stroizdat, 1986, 408.
10. Iarusova S.B., Gordienko P.S., Azarova Iu.A. Issledovanie sorbsii tiazhelykh metallov sorbentami na osnove silikatov kal'tsiia, poluchennymi iz tekhnogennykh otkhodov pererabotki borsoderzhashchego mineral'nogo syr'ia [The study of heavy metals sorption by sorbents based on calcium silicates obtained from technogenic waste of processing of boron-containing mineral raw materials]. *XVI mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaya konferentsiia-konkurs nauchnykh dokladov studentov, aspirantov i molydykh issledovatelei Intellektual'nyi potentsial VUZov na razvitiie Dal'nevostochnogo regiona Rossii i stran ATR (g. Vladivostok, 17–18 aprelia 2014 g.)* [Proceedings of Sixteenth international scientific-practical conference-competition of scientific reports of students, graduate students and young researchers (Vladivostok, April 17–18, 2014)], Vladivostok, VGUES, 2014, pp. 147–156.