

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

ЯРУСОВА Софья Борисовна<sup>1</sup>,  
НАРБУТОВИЧ Алёна Алексеевна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток

<sup>2</sup>Владивостокский государственный университет  
экономики и сервиса, Владивосток

Загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами в результате деятельности различных промышленных предприятий является актуальной проблемой, требующей разработки экологически безопасных и дешёвых сорбционных материалов для детоксикации загрязнённых объектов. Среди многообразия неорганических сорбентов, применяемых для очистки водных сред от ионов тяжёлых металлов, в том числе цинка, особую группу представляют природные и синтетические силикаты, а также композитные сорбенты на их основе. В ряде работ исследован процесс сорбции ионов  $Zn^{2+}$  силикатами и гидросиликатами кальция определённого состава и структуры [1—4].

В данной работе приведены результаты исследований сорбционных свойств материала на основе гидросиликата кальция (далее — силикатного сорбента), полученного из техногенных отходов производства борной кислоты (борогипса), по отношению к ионам  $Zn^{2+}$ . Синтез сорбента проводили в автоклаве по методике, описанной в работе [5].

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе синтезированного силикатного сорбента, помимо аморфной фазы, обнаружена кристаллическая фаза карбоната кальция. Выход целевого продукта — гидросиликата кальция — при указанных условиях получения составляет 95%. 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 м<sup>2</sup>•г<sup>-1</sup>.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при 20°C, соотношении твёрдой и жидкой фаз, равном 1:40, из водных растворов хлорида цинка  $ZnCl_2$  при перемешивании на лабораторном встряхивателе типа 358 S (Польша) (частота встряхивания 200 циклов/мин) в течение 3 ч. Также параллельно проводили опыты с борогипсом, из которого был получен силикатный сорбент, и с карбонатом кальция (ква-

лификации «х.ч»), присутствующем в виде примеси в исходном сырье и силикатном сорбенте. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента по 0.5 г, заливали их 20 мл водного раствора хлорида цинка и встряхивали при различных временных интервалах — от 1 до 120 мин.

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

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{C_p}{A_m},$$

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

Параметры уравнения Ленгмюра были рассчитаны из наклона и пересечения прямой на графике в соответствующих координатах линейного уравнения  $C_p/A_c$  от  $C_p$ . Найденные параметры уравнения Ленгмюра:  $k=59.03$  л•ммоль<sup>-1</sup>, максимальная сорбционная емкость  $A_m=1.4$  ммоль•г<sup>-1</sup>.

Анализ кинетической кривой показал, что 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 металлов с гидросиликатом кальция,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$  и  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . С этой целью проведен расчёт значений свободной энергии Гиббса для соответствующих химических реакций. Согласно рассчитанным значениям  $\Delta G_{x,p}^{\circ}$ , термодинамически возможными являются реакции взаимодействия хлорида цинка с силикатом кальция (-291.4 кДж•моль<sup>-1</sup>) и взаимодействия хлорида цинка с карбонатом кальция (-249.6 кДж•моль<sup>-1</sup>).

Проведённые термодинамические расчёты подтверждают исследования, проведённые с привлечением современных физико-химических методов анализа фильтратов и твёрдых осадков после сорбции, а также борогипса и компонентов, входящих в состав сорбента.

В контрольном опыте непосредственно борогипс характеризовался

незначительной величиной сорбционной ёмкости по сравнению с полученным из него силикатным сорбентом (до  $0.18 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Сорбция ионов  $\text{Zn}^{2+}$  борогипсом может быть связана с наличием микропримесей в виде минералов (кальцита, волластонита и т.д.), недоразложившихся при сернокислотной переработке исходного минерального сырья (датолитового концентрата). Результаты контрольного опыта с карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$  показали, что сорбционная ёмкость карбоната кальция также существенно ниже по сравнению с исследуемым силикатным сорбентом.

Данные атомно-абсорбционной спектроскопии показали, что с увеличением исходной концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворах, увеличивается и концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в фильтратах после сорбции, что свидетельствует о замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в компонентах силикатного сорбента. Данные, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, коррелируют с результатами анализа элементного состава твёрдых осадков после сорбции, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода, показывающего, что с увеличением исходной концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе в осадках после сорбции уменьшается содержание кальция и увеличивается содержание цинка.

Представленные результаты позволяют сделать вывод, что основным механизмом сорбции во всех рассматриваемых случаях является катионный обмен ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в соединениях, присутствующих в составе силикатного сорбента.

Таким образом, силикатный сорбент, полученный из отходов борного производства, может использоваться в процессах извлечения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  из водных растворов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства образования и науки Российской Федерации.*

#### Литература

1. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксенолита и волластонита: дис. ... канд. хим. наук / Ин-т общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. М. 2003. 233 с.
2. Григорян Г.О., Григорян О.В., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. Взаимодействие гидротетрагидроксида кальция с водными растворами хлоридов тяжёлых металлов // Химический журнал Армении. 1998. №

2. С. 3—10.

3. Komarneni S., Breval E., Roy D.M., Roy R. Reactions of some calcium silicates with metal cations // Cement and concrete research. 1988. V 18. P. 204—220.

4. Ziegler F., Giere R., Johnson C.A. Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: sorption and microscopic investigations // Environmental Science & Technology. 2001. V 35. № 22. P. 4556—4561.

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

### THE APPLICATION OF SILICATE SORBENT FOR PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTION FROM ZINC IONS

YARUSOVA Sofya Borisovna,  
NARBUTOVICH Alena Alekseevna

*Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok  
Vladivostok State University of Economy and Service, Vladivostok*

The paper presents data on the sorption properties of sorbent obtained from boric acid production waste. The sorption process of zinc ions from aqueous solutions in the static sorption conditions was studied, the maximum sorption capacity of the silicate sorbent was determined. The sorption kinetics and mechanism were studied.