

## Сорбция ионов $Cd^{2+}$ силикатными материалами синтетического и техногенного происхождения

П. С. Гордиенко<sup>а</sup>, С. Б. Ярусова<sup>а</sup>, А. П. Супонина<sup>а</sup>, Л. В. Якименко<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия,  
e-mail: yarusova\_10@mail.ru

<sup>б</sup> Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,  
ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

Поступило в редакцию 11 февраля 2013 г.

Изучены сорбционные свойства силикатных материалов по отношению к ионам  $Cd^{2+}$ . Исследована кинетика и установлен механизм сорбции.

*Ключевые слова:* гидросиликаты кальция, силикатные сорбенты, сорбция, ионы кадмия.

### ВВЕДЕНИЕ

Кадмий относится к токсичным микроэлементам, являясь одним из основных поллютантов окружающей среды. Соединения кадмия, независимо от их агрегатного состояния (пыль, дым окиси кадмия, пары, туман), ядовиты. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку [1]. В среду кадмий поступает через воздух и воду при добыче и промышленной переработке сырья, при сжигании топлива и городских отходов, со стоками гальванических цехов, а также заводов, выпускающих серебряно-кадмиевые аккумуляторы, при изнашивании предметов, содержащих кадмий. В воздух его больше всего поступает при производстве металлического кадмия и переработке металлического лома. Выведение кадмия из организма, например, в отличие от цинка, совершается с большим трудом. Исследования показали, что кадмий почти весь задерживается в организме, концентрируясь в основном в печени, почках и двенадцатиперстной кишке. В результате такой задержки полупериод биологической жизни кадмия составляет около 40 лет. Поэтому даже при небольшом содержании кадмия в среде происходит постоянное накопление его организмом [2–4].

В связи с вышесказанным весьма актуальным является поиск эффективных и экологически безо-

пасных сорбентов, являющихся перспективными для извлечения ионов  $Cd^{2+}$ , в частности, из водных объектов. Среди широкого спектра материалов, используемых для этой цели, особый интерес представляют природные и синтетические силикаты  $nCaO \cdot mSiO_2$  и гидросиликаты  $nCaO \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$  кальция различного состава и структуры (например, тоберморит, ксонотлит, волластонит) [5–10]. В ряде работ [5, 9, 10] силикаты кальция, используемые для сорбции ионов  $Cd^{2+}$ , синтезировали из различных кальций- и кремний-содержащих отходов.

В данной работе исследован процесс сорбции ионов  $Cd^{2+}$  из водных растворов хлорида кадмия сорбентами на основе силикатов кальция (СК), полученными в многокомпонентных системах  $CaCl_2 - Na_2SiO_3 - H_2O$  и  $CaSO_4 \cdot 2H_2O - SiO_2 \cdot nH_2O - KOH - H_2O$ , где соединения  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и  $SiO_2 \cdot nH_2O$  являются составными частями отходов борного производства (борогипса).

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Условия синтеза, фазовый состав и удельная поверхность исследуемых силикатных сорбентов приведены в табл. 1.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при 20°C из водных растворов хлорида кадмия  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  при перемешивании на лабораторном встряхивателе (частота встряхивания

Таблица 1. Условия синтеза, фазовый состав и удельная поверхность сорбентов, используемых для сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$ 

Сорбент	Исходные вещества и условия синтеза	Фазовый состав		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		До обжига	После обжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$	
I	Растворы силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , "х.ч." (силикатный модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ ) и хлорида кальция (с содержанием $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 98.3). Синтез проводили при $20^\circ\text{C}$ .	Аморфная фаза, $\text{CaCO}_3$	$\text{CaSiO}_3$ , $\text{CaO}$	100
II	Борогипс (с содержанием основных компонентов, масс. %: $\text{SiO}_2$ – 32.2%; $\text{CaO}$ – 28.4%; $\text{SO}_3$ – 31.3%; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 2.7%) и раствор гидроксида калия $\text{KOH}$ , "ч.д.а.". Синтез проводили в автоклаве при давлении 1.7 атм. в течение 2 ч.	Аморфная фаза, $\text{SiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSiO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaSO}_4$	22

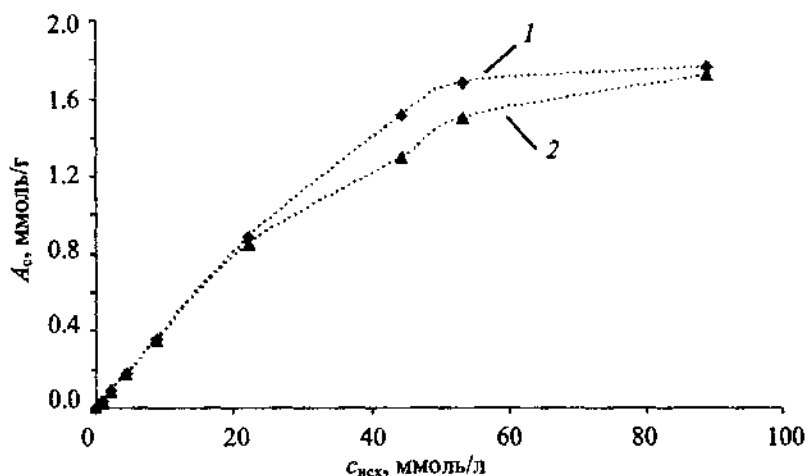
200 циклов/мин) в течение 3 ч. Растворы хлорида кадмия заданной концентрации готовили растворением точной навески  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  квалификации ЧДА в дистиллированной воде.

Для построения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента по 0.5 г, заливали их 20 мл водного раствора хлорида кадмия с начальными концентрациями от 0.89 до 88.9 ммоль/л и встряхивали в течение 3 ч. В качестве контрольных опытов навески сорбентов помещали в сосуды с дистиллированной водой и перемешивали параллельно с исследуемыми пробами. Кроме того, при вышеуказанных условиях параллельно проводили опыты с борогипсом указанного состава, являющегося исходным сырьем для получения силикатов кальция, и карбонатом кальция (реактив квалификации ХЧ). Затем растворы отделяли от сорбентов филь-

трованием и определяли в нем концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески сорбентов по 0.5 г, заливали их 20 мл водного раствора хлорида кадмия и встряхивали при различных временных интервалах – от 1 до 90 мин. Начальная концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  составляла 1.004 ммоль/л (в опытах с сорбентом I) и 1.04 ммоль/л (в опытах с сорбентом II). Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Сорбционную емкость ( $A_c$ , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(c_{\text{исх}} - c_p)}{m} V,$$

Рис. 1. Зависимости величин сорбционной емкости от исходной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$ : 1 – сорбент I, 2 – сорбент II.

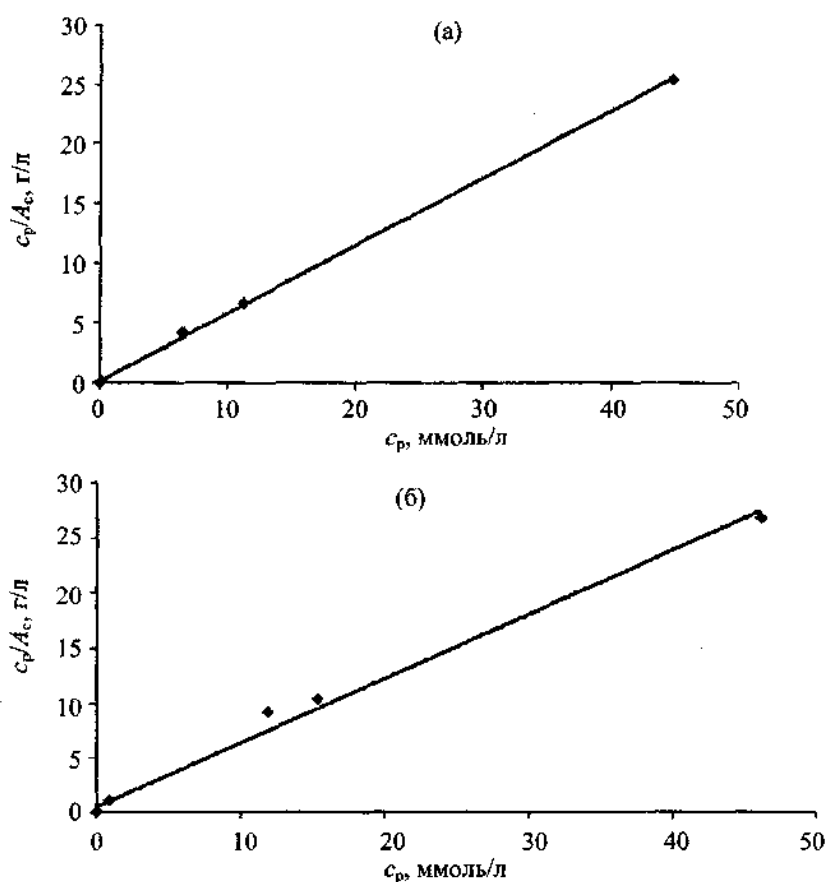


Рис. 2. Зависимости соотношения  $c_p/A_c$  от  $c_p$ , построенные в соответствии с уравнением Ленгмюра при сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  сорбентом I (а) и сорбентом II (б).

где  $c_{\text{исх}}$  – исходная концентрация ионов кадмия в растворе, ммоль/л;  $c_p$  – равновесная концентрация ионов кадмия в растворе, ммоль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбгометр-М”.

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание ионов кадмия и кальция в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, спектрометр Solaar 6 M) по аналитическим линиям 228.8 и 422.6 нм соответственно. Предел обнаружения кадмия в

водных растворах составляет 0.001 мкг/мл кальция – 0.0005 мкг/мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  силикатными сорбентами I и II, были построены зависимости величин сорбционной емкости этих материалов от исходных концентраций ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (рис. 1). Для высокоэффективных сорбентов, имеющих высокие значения степени извлечения ионов из растворов, нецелесообразно построение изотермы сорбции в виде зависимости величины  $A_c$  от равновесной концентрации  $c_p$ , поскольку теряется наглядность зависимости сорбционной емкости от исходной концентрации сорбируемого иона в растворе.

Как видно из рис. 1, различия в величинах сорбционной емкости силикатных сорбентов незначительны, а при концентрациях ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в

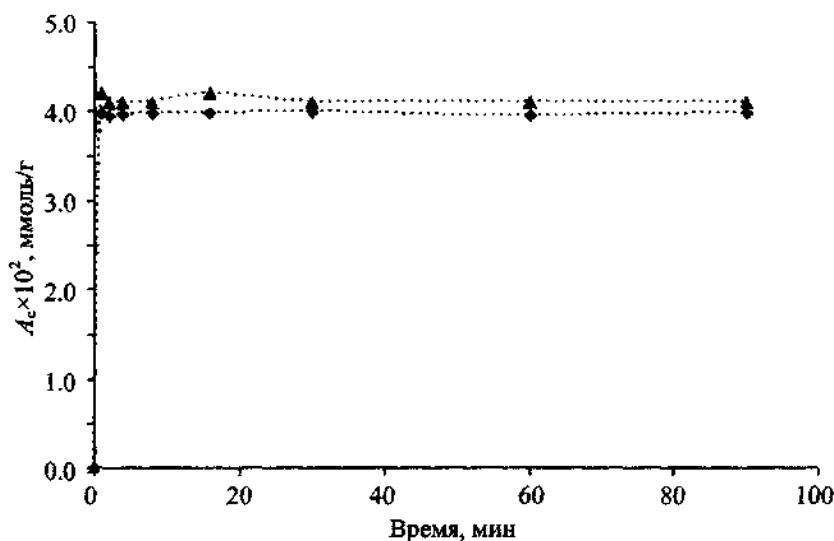


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  силикатными сорбентами: (♦) сорбент I, (▲) сорбент II.

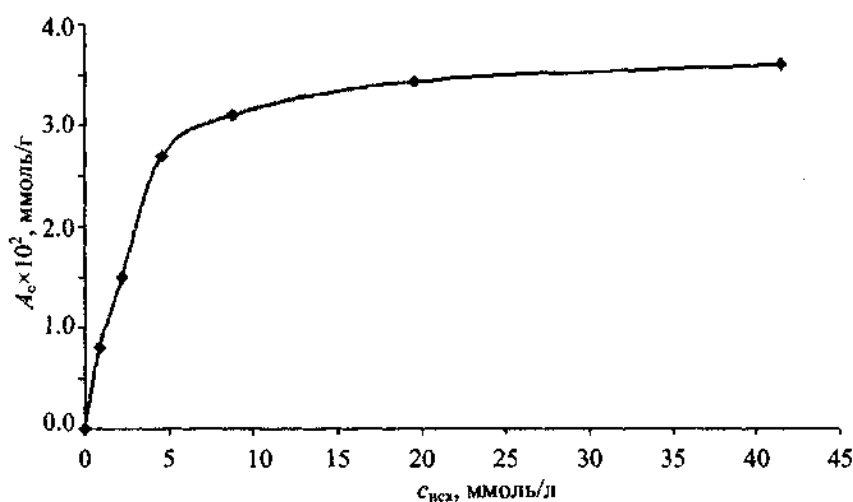


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости карбоната кальция от исходной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе (реактив квалификации ХЧ).

растворе менее 22.2 ммоль/л сорбенты проявляют практически одинаковую сорбционную способность.

Для оценки сорбционных свойств полученных силикатных сорбентов использовали уравнение Ленгмюра:

$$\frac{c_p}{A_c} = \frac{1}{A_c k} + \frac{c_p}{A_m}, \quad (1)$$

где  $c_p$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе,  $A_m$  – максимальная сорбционная емкость,  $k$  – константа Ленгмюра.

Линейные графики зависимостей ( $c_p/A_c$ ) от  $c_p$ , представленные на рис. 2а, 2б, подтверждают

достоверность модели Ленгмюра для описания исследуемого процесса и позволяют определить параметры  $A_m$  и  $k$  в уравнении (1).

Найденные параметры уравнения Ленгмюра представлены в табл. 2.

На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  силикатными сорбентами I и II.

Как видно из рис. 3, существенных различий в кинетике процесса сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  сорбентами I и II не наблюдается, и равновесие между раствором и сорбентами устанавливается через 1 мин после начала сорбции. Величины  $A_c$

сорбентов I и II соответственно составляют  $3.97 \times 10^{-2}$  и  $4.2 \times 10^{-2}$  ммоль/г (степени извлечения 98.9 и 98.7%). Полученные результаты свидетельствуют о высоких кинетических свойствах исследуемых материалов.

Для исследования механизма сорбции ионов  $Cd^{2+}$  использовали методы РФА и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Как было указано ранее, в составе обоих сорбентов, помимо аморфной фазы присутствовала фаза кальцита, а в составе сорбента II – фазы кварца и двуводного гипса (табл. 1). Таким образом, исследуемые сорбенты представляют собой многокомпонентные системы, и при исследовании механизма сорбции необходимо учитывать возможность взаимодействия хлорида кадмия 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 реакций взаимодействия хлорида кадмия с сульфатом кальция и диоксидом кремния  $\Delta G_{х,р}^0 > 0$ , т.е. данные реакции невозможны. Термодинамически возможными, согласно рассчитанным значениям  $\Delta G_{х,р}^0$ , являются реакции взаимодействия хлорида кадмия с карбонатом ( $\Delta G_{х,р}^0 = -241.7$  кДж/моль) и гидросиликатом кальция ( $\Delta G_{х,р}^0 = -254.6$  кДж/моль).

Рентгенофазовый анализ сорбентов I и II после сорбции показал, что в их составе, помимо фаз, указанных в табл. 1, для каждого сорбента, начиная

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра при сорбции ионов  $Cd^{2+}$  силикатными сорбентами I и II

Сорбент	$k$ , л/ммоль	$A_m$ , ммоль/г	$R^2$
I	$4.29 \pm 0.858$	$1.76 \pm 0.352$	0.9994
II	$1.23 \pm 0.246$	$1.7 \pm 0.34$	0.9924

от определенной концентрации  $Cd^{2+}$  в исходном растворе, появляется фаза карбоната кадмия – отавита  $CdCO_3$ . Для сорбента I образование  $CdCO_3$  зафиксировано при концентрации ионов  $Cd^{2+}$  от 2.22 ммоль/л для сорбента II – от 44.5 ммоль/л. Это позволяет сделать вывод, что одним из механизмов сорбции в рассматриваемых случаях является катионный обмен ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Cd^{2+}$  в соединении  $CaCO_3$ , присутствующем в исходных сорбентах. Но процесс сорбции определяется не только наличием  $CaCO_3$  в сорбентах, о чем свидетельствует приведенная ниже зависимость величины сорбции от исходной концентрации ионов  $Cd^{2+}$  в растворе, полученная в аналогичных условиях для карбоната кальция (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что сорбционная емкость  $CaCO_3$  значительно ниже, чем у исследуемых сорбентов (рис. 1) (параметры уравнения Ленгмюра:  $k = 0.833 \pm 0.16$  л/моль,  $A_m = 3.6 \times 10^{-2}$  ммоль/г). Следовательно, основной вклад в сорбцию ионов  $Cd^{2+}$  из растворов вносит гидросиликат кальция. Но поскольку гидросиликат кадмия, образующийся при взаимодействии хлорида кадмия с гидросиликатом кальция,

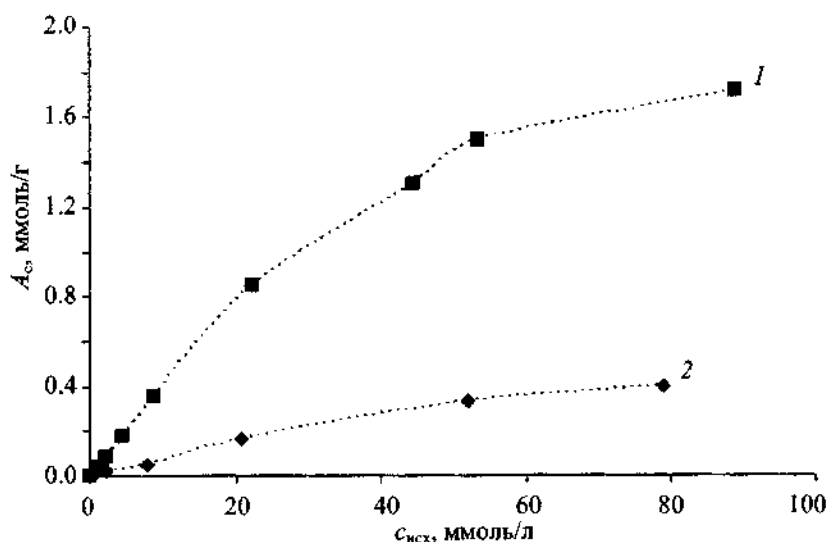


Рис. 5. Зависимости величины сорбционной емкости от исходной концентрации ионов  $Cd^{2+}$ : 1 – сорбент II, 2 – борогипс.

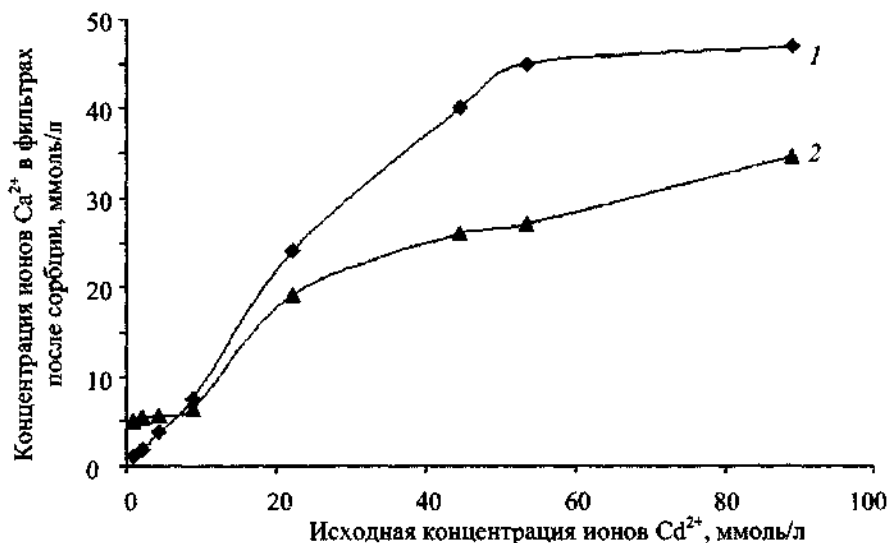


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в фильтратах от исходной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  после сорбции: 1 – сорбентом I, 2 – сорбентом II.

является рентгеноаморфным, в составе осадков после сорбции методом РФА идентифицировать его не представляется возможным.

При установлении механизма сорбции сорбентом II была получена зависимость сорбционной емкости борогипса, из которого синтезирован сорбент II, от исходных концентраций ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (рис. 5).

Как видно из рис. 5. непосредственно борогипс характеризуется незначительной величиной сорбции по сравнению с гидросиликатом кальция, полученным из борогипса (параметры уравнения Ленгмюра при сорбции  $\text{Cd}^{2+}$  борогипсом:  $k = 0.046 \pm 0.008$  л/ммоль  $A_m = 0.43 \pm 0.08$  ммоль/г). Сорбция ионов кадмия борогипсом может быть связана с наличием микропримесей в виде минералов (кальцита, волластонита и т. д.), недоразложившихся при серноокислотной переработке датолитового концентрата.

Данные по динамике концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в фильтратах после сорбции приведены на рис. 6. Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе в контрольном опыте с сорбентом I составляла 0.05 ммоль/л, с сорбентом II – 4.8 ммоль/л.

Из рис. 6 видно, что в обоих случаях с увеличением исходной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе, увеличивается и концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в фильтратах после сорбции. Полученные данные свидетельствуют о протекающем катион-

ном обмене, т. е. о замещении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в гидросиликатах и карбонатах кальция, входящих в состав исследуемых сорбентов.

#### ВЫВОДЫ

Показано, что материалы на основе гидросиликата кальция как синтетического, так и техногенного происхождения могут быть рекомендованы в качестве эффективных сорбентов для очистки водных растворов от ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Различия в величинах сорбционной емкости силикатных сорбентов незначительны. Процесс сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  исследуемыми сорбентами описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость силикатного сорбента синтетического происхождения составляет  $1.76 \pm 0.352$  ммоль/г техногенного –  $1.7 \pm 0.34$  ммоль/г.

Существенных различий в кинетике процесса сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  исследуемыми сорбентами не наблюдается, и равновесие между раствором и сорбентами устанавливается через 1 мин после начала сорбции. Установлено, что механизмом сорбции является катионный обмен ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Cd}^{2+}$  как в гидросиликатах, так и в карбонатах кальция, входящих в состав исследуемых сорбентов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2188.2012.3.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Щербов, Д.П., Матвеев, М.А., *Аналитическая химия кадмия*, Москва: Наука, 1973, 254 с.
2. Скальный, А.В., *Химические элементы в физиологии и экологии человека*, Москва: Издательский дом "ОНИКС 21 век": Мир, 2004, 216 с.
3. Христофорова, Н.К., Шулькин, В.М., Кавун, В.Я., Чернова, Е.Н., *Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого*, Владивосток: Дальнаука, 1993, 296 с.
4. *Большая медицинская энциклопедия*, гл. ред. Б.В. Петровский, Москва: Советская энциклопедия, 1979, Т. 10, 528 с.
5. Coleman, N.J., *Separation and Purification technology*, 2006, vol. 48, pp. 62–70.
6. Sharma, Y.C., *Journal of colloid and interface science*, 1995, vol. 173, pp. 66–70.
7. Komarneni, S., Breval, E., Roy, D.M., Roy, R., *Cement and concrete research*, 1988, vol. 18, pp. 204–220.
8. Komarneni, S., *Nuclear and chemical waste management*, 1985, vol. 5, pp. 247–250.
9. Coleman, N.J., Trice, C.J., Nicholson, J.W., *Int. J. Miner. Process*, 2009, vol. 93, pp. 73–78.
10. Акатьева, Л.В., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Москва, 2003, 20 с.

## Sorption of Cd<sup>2+</sup> Ions with Synthetic and Technogenic Silicate Materials

P. S. Gordienko<sup>a</sup>, S. B. Yarusova<sup>a</sup>, A. P. Suponina<sup>a</sup>, and L. V. Yakimenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry, Far-East Branch of Russian Academy of Sciences,  
pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia  
e-mail: yarusova\_10@mail.ru*

<sup>b</sup> *Vladivostok State University of Economics and Service,  
ul. Gogolya 41, Vladivostok, 690014 Russia*

The sorption properties relative to Cd<sup>2+</sup> ions of silicate materials were studied. Kinetics was studied and sorption mechanism was determined.

*Key words:* calcium hydrosilicates, silicate sorbents, sorption, cadmium ions.