

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения

Российской академии наук»

620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924

Аннотация: Работа посвящена изучению возможности применения синтетических алюмосиликатных цеолитов, полученных из оборотных растворов глиноземного производства гидрощелочным способом, в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов (меди, цинка и железа), а также ионов фтора и хлора из слабокислых водных растворов. В качестве образцов сравнения были использованы в тех же условиях природный цеолит и графит. Изучен химический качественный и количественный состав, морфология исходных реагентов и полученных растворов. Установлено, что синтетический цеолит проявляет сорбционные свойства в отношении ионов тяжелых металлов, превышающие показатели в тех же условиях для объектов сравнения. Также положительные результаты получены при проведении сорбции ионов хлора и фтора. Проведенные исследования позволяют рекомендовать полученные образцы для дальнейших исследований с целью введения его не только для извлечения различных ионов из водных растворов, но и применения в различных отраслях.

Ключевые слова: очистка, синтетический цеолит, сорбция, тяжелые металлы, алюмосиликат.

1. Введение

Цеолиты являются целой группой минералов, их объединяют схожие свойства и особенности строения. Существует немалый перечень цеолитов, в зависимости от состава и размеров пор они используются для улучшения характеристик жидкостей или других элементов, устранения нежелательных компонентов. Это водные алюмосиликаты, в большей мере *Na* и *Ca* из силикатов каркасного типа, а также продукты, устойчивые к воздействию кислот и термического воздействия.

Помимо подразделения на камни синтетического происхождения и природные материалы, предусмотрено деление на следующие категории: изометрические, пластинчатые и волокнистые [1]. Цеолиты долгое время считались редкими и как вариант для применения в промышленности не рассматривались. Сейчас ситуация в корне изменилась, дело не только в добыче природных минералов, сейчас появились технологии для изготовления искусственных цеолитов. Процессы производства ведутся массово, что позволяет обеспечить искусственными цеолитами все отрасли, где их присутствие необходимо.

Сфера воздействия искусственных цеолитов заметно отличается от использования натуральных, они ориентированы на применение в промышленных процессах [2].

Это задействует их при работах с природным газом, в процессах по переработке и добыче нефти, энергетическом направлении, криогенной, химической, металлургической сферах. Изделия актуальны при изготовлении стеклопакетов, в коммунальном хозяйстве, на предприятиях строительной категории [3], космонавтики, атомных электростанциях. Материал помогает осушать газы и жидкости, рассоединять компоненты с разным строением, отделения путем ионного обмена, смягчения.

Цеолиты перспективны для защиты окружающей среды, детоксикации организмов животных и человека, улучшения состояния питания и иммунитета сельскохозяйственных животных [4]. Наиболее «древней» проблемой, которая решалась с помощью цеолитов, была очистка воды [5, 6]. Благодаря своим уникальным адсорбционным, ионообменным и каталитическим свойствам природные цеолиты гораздо успешнее, чем, например, кварцевый песок, работают в фильтрах очистных сооружений и станций водоподготовки.

В работе представлены результаты исследования по применению синтетических цеолитов, полученных из алюминатных растворов глиноземного производства в качестве сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и ионов фтора и хлора.

2. Материалы и методы

Для эксперимента в качестве фильтра для очистки слабокислых растворов от примесей тяжелых металлов применяли синтезированный алюмосиликатный цеолит состава %масс: $Na - 11,6$, $Al - 25,8$, $Si - 24,2$, $Ca - 38,3$ [7-9], природный цеолит состава %масс: $Na - 1,3$, $Mg - 0,4$, $Al - 9,1$, $Si - 50,1$, $K - 4,2$, $Ca - 1,8$, $Fe - 0,4$, графит марки «ч.д.а.». Слабокислые водные растворы, содержащие катионы тяжелых металлов, фтора и хлора. Очистку растворов от примесей проводили в воронке с металлическими вкладками, между которыми была помещена навеска цеолита. Фильтрование проводили при температуре $25^{\circ}C$, атмосферном давлении до полного просачивания раствора через фильтр. По окончании фильтрат и твердый осадок анализировали различными физико-химическими методами. Эффективность сорбции оценивали по изменению содержания примесей в исходном и отфильтрованном растворе титриметрическим способом.

Полученные продукты взаимодействия исследовались различными физико-химическими методами:

– определение фазового состава – рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD 700);

– исследование морфологии – сканирующая электронная микроскопия на микроскопе Tescan Vega Compact (коэффициент

увеличения от $\times 2$ до $\times 1000000$);

– подтверждение соответствия состава образцов заданной стехиометрии – энергодисперсионный рентгеновский анализ с использованием анализатора EX-23010BU;

– химический количественный анализ растворов - масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000);

– распределение частиц по размерам - анализатор размера частиц Horiba La-950V2.

3. Результаты и обсуждение

В литературе имеются сведения об использовании цеолитов в очистке растворов от тяжелых металлов [10-11], также цеолиты используют для удаления из растворов фосфатов и различных органических соединений [12-14]. По нашему мнению, свойства синтетических цеолитов разнятся и зависят от способа их получения. В работе использован синтетический цеолит, полученный высокотемпературным автоклавным способом из растворов глиноземного производства. Он характеризуется высокой дисперсностью и слеживаемостью. Зерна имеют практически правильную кубическую форму (см. рис. 1).

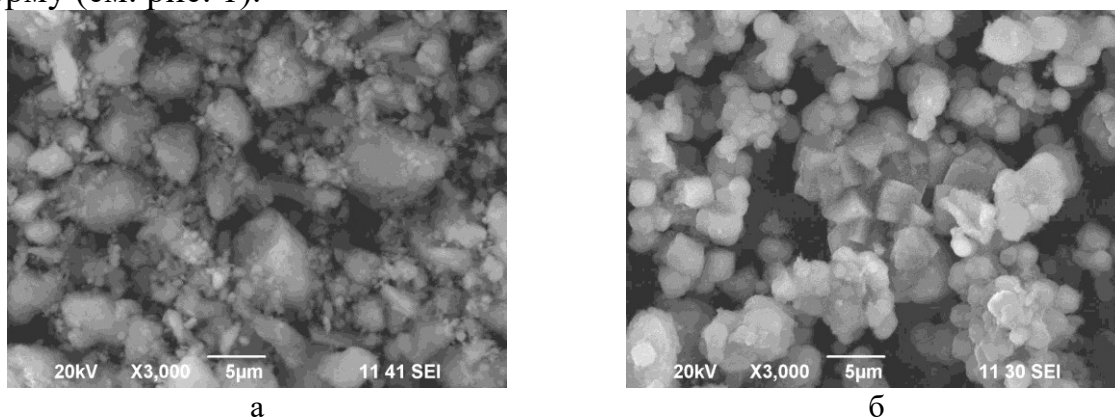


Рис. 1. Морфология природного цеолита (а) и синтетического (б) ($\times 3000$).

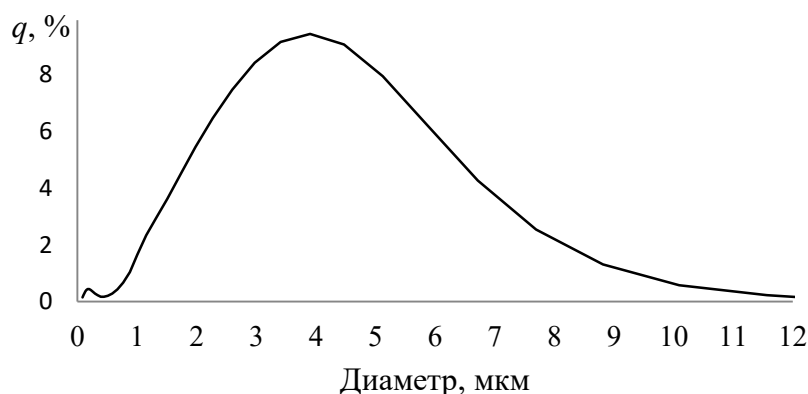


Рис. 2. График распределения частиц по размерам для синтетического цеолита.

По результатам анализа распределения частиц по размерам видно, что основная масса (82%) частиц имеет размеры в интервале 1-6,7 мкм (см. рис. 2), при этом также видно, что цеолит состоит из наноразмерных частиц, в интервале 87-445 нм (5%).

По результатам исследований сорбционных свойств синтетического цеолита, природного цеолита и графита было получено, что все используемые образцы проявляют сорбционные свойства, но в разной степени. В отношении ионов тяжелых металлов лучшие свойства показал синтетический цеолит, содержание меди, цинка и железа в очищенном растворе 1, 5 и 1 мг/л соответственно при исходном содержании в растворе 1000, 1200 и 470 мг/л соответственно. Для сравнения после очистки растворов природным цеолитом, полученный фильтрат содержал меди – 53,3 мг/л, цинка – 388,7 мг/л и железа – 148 мг/л, что существенно выше, чем при использовании синтетического цеолита (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Оценка сорбционных свойств сорбентов.

Примесь	Состав исходных растворов, мг/л	Сорбент		
		графит	Природный цеолит	Синтетический цеолит
Cu^{2+}	1000	858,4	53,3	1
Zn^{2+}	1200	1186	388,7	5
Fe^{3+}	470	470	148	1
Cl^{-}	27,6	–	–	27,6
F^{-}	453	–	–	179

4. Заключение

В ходе работы оценена возможность использования синтетического цеолита в качестве сорбента. Цеолит позволил получить растворы практически полностью очищенные от ионов меди, цинка и железа. Также синтетический цеолит проявил сорбционные свойства в отношении ионов фтора, но в меньшей степени.

Проведенные исследования по изучению сорбционных свойств цеолита позволяют рекомендовать его как сорбент широкого спектра применения для очистки водных растворов от примесей как тяжелых металлов, так и ионов фтора.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Marantos, I.** Zeolite formation and deposits / I. Marantos, G. E. Christidis, M. Ulmanu // Handbook of Natural Zeolites. Bentham Science Publ., 2012. – pp. 28-51. DOI: 10.2174/978160805261511201010028.
2. **Lima, R.C.** Environmentally friendly zeolites. Synthesis and source materials / R.C. Lima, L. Bieseki,

- P.V. Melguizo, S.B.C. Pergher. – Cham: Springer, 2019. – 121 p. DOI: 10.1007/978-3-030-19970-8.
3. **Логанина, В.И.** Исследование синергетического эффекта добавки на основе гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция / В.И. Логанина, М.В. Фролов // Вестник белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 7. – С. 8-13. DOI: 10.34031/article_5d35d0b645d6f8.37881085.
4. **Bacakova, L.** Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovцова, I. Kopova, I. Jirka // *Biomaterials Science*. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
5. **Леонов, С.Б.** Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами / С.Б. Леонов, Т.М. Мартынова, А.С. Черняк, В.М. Салов. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1994. – 56 с.
6. **Каратаев, О.Р.** Очистка сточных вод цеолитсодержащими породами / О.Р. Каратаев, В.Ф. Новиков, З.Р. Шамсутдинова // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 15. – С. 169-174
7. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.747.
8. **Пат. 2780972 Российская Федерация, МПК С01В39/02.** Способ получения синтетического алюмосиликатного цеолита / Бибанаева С.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022101691; заявл. 26.01.2022; опубл. 04.10.2022, Бюл. № 28. – 7 с.
9. **Пат. 2787819 Российская Федерация, МПК С01В 39/02.** Способ получения синтетического цеолита/ Бибанаева С.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2022113352; заявл. 19.05.2022; опубл. 12.01.2023, Бюл. № 2. – 9 с.
10. **Zanin, E.** Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent / E. Zanin, J. Scapinello, M. de Oliveira, C.L. Rambo et.al. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. – V. 105. – P. 194-200. DOI: 10.1016/j.psep.2016.11.008.
11. **Hui, K.S.** Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash / K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – V. 127. – I. 1-3. – P. 89-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.027.
12. **Goscianska, J.** Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash / J. Goscianska, M. Ptaszkowska-Koniarz, M. Frankowski et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 513. – P. 72-81. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.11.003.
13. **Wang, S.** Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution / S. Wang, Z.H. Zhu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 136. – I. 3. – P. 946-952. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.038.
14. **Jiang, N.** Adsorption of triclosan, trichlorophenol, and phenol by high-silica zeolites: adsorption efficiencies and mechanisms / N. Jiang, R. Shang, S.G.J. Heijman, L.C. Rietveld // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – V. 235. – Art. № 116152. – 43 p. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116152.

References:

1. Marantos I., Christidis G. E., Ulmanu M. *Zeolite formation and deposits*, Handbook of Natural Zeolites, Bentham Science Publ., 2012, pp. 28-51. DOI: 10.2174/978160805261511201010028.
2. Lima R.C., Bieseki L., Melguizo P.V., Pergher S.B.C. *Environmentally friendly zeolites. Synthesis and source materials*, Cham, Springer, 2019, 121 p. DOI: 10.1007/978-3-030-19970-8.
3. Loganina V.I., Frolov M.V. Исследование синергетического эффекта добавки на основе гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция [Study of the synergetic effect of additive based on calcium hydrosilicates and hydroaluminosilicates] *Vestnik belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova [Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov]*, 2019, no. 7, pp. 8-13. DOI: 10.34031/article_5d35d0b645d6f8.37881085. (In Russian).
4. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6, issue 5, pp. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
5. Leonov S.B., Martynova T.M., Chernyak A.S., Salov V.M. *Ochistka prirodnykh i stochnykh vod mineral'nymi tseolitami* [Natural and wastewater treatment with mineral zeolites], Irkutsk, Irkutsk University Publ., 1994, 56 p. (In Russian).
6. Karataev O. R., Novikov V. F., Shamsutdinova Z. R. Oчistka stochnykh vod tseolitsoderzhashchimi porodami [Wastewater treatment with zeolite-containing rocks] *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo*

- universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 15, pp. 169-174. (In Russian).
7. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
8. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A. *Sposob polucheniya sinteticheskogo alyumosilikatnogo ceolita* [Method for producing synthetic aluminosilicate zeolite]. Patent RF, no. 2780972, 2022. (In Russian).
9. Bibanaeva S.A., Skachkov V.M. *Sposob polucheniya sinteticheskogo ceolita* [Method for producing synthetic zeolite]. Patent RF, no. 2787819, 2023. (In Russian).
10. Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C. L. et.al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, vol. 105, pp. 194-200. DOI: 10.1016/j.psep.2016.11.008.
11. Hui K.S., Chao C.Y.H., Kot S.C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. 127, issue 1-3, pp. 89-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.027.
12. Goscianska J., Ptazkowska-Koniarz M., Frankowski M. et al. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 513, pp. 72-81. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.11.003.
13. Wang S., Zhu Z.H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 136, issue 3, pp. 946-952. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.038.
14. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. Adsorption of triclosan, trichlorophenol, and phenol by high-silica zeolites: adsorption efficiencies and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 235. art. no. 116152, 43 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116152.

Short Communications

SORPTION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH SYNTHETIC ZEOLITES

S.A. Bibanaeva, V.M. Skachkov

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.924

Abstract: The work is devoted to the study of the possibility of using synthetic aluminosilicate zeolites obtained from recycled solutions of alumina production by the hydro-alkaline method as sorbents of heavy metal ions (copper, zinc and iron), as well as fluorine and chlorine ions from slightly acidic aqueous solutions. Natural zeolite and graphite were used as comparison samples under the same conditions. The chemical qualitative and quantitative composition, morphology of the initial reagents and the resulting solutions were studied. It has been established that synthetic zeolite exhibits sorption properties with respect to heavy metal ions that exceed the indicators under the same conditions for comparison objects. Also, positive results were obtained during the sorption of chlorine and fluorine ions. The conducted studies allow us to recommend the obtained samples for further research in order to introduce it not only for the extraction of various ions from aqueous solutions, but also for use in various industries.

Keywords: wastewater treatment, synthetic zeolite, sorption, heavy metals, aluminosilicate.

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Vladimir M. Skachkov – Ph.D., Senior Researcher, Laboratories of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 14.08.2023; после рецензирования/revise: 18.09.2023; принята/accepted: 21.09.2023.