



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723+666.266.62+662.613.136

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11718

Синтез цеолитных материалов на основе дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и их сорбционные свойства в отношении Pb(II) и Cd(II)

Екатерина Анатольевна Кутихина¹✉, Татьяна Александровна Верещагина^{1,2},
Елена Валентиновна Мазурова¹, Ольга Васильевна Буйко²,
Елена Викторовна Фоменко¹, Александр Георгиевич Аншиц¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия, kutikhina@icct.ru✉

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Аннотация. Изучено влияние состава двух узких фракций дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и условий синтеза на получение микросферических моноцеолитных материалов определенного структурного типа. Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Pb²⁺ и Cd²⁺. Установлено, что продукты цеолитизации на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы (более 90 мас.%) представляют собой монолитные твердые материалы типа геополимеров, состоящие из агломерированных остатков микросфер и цеолитных фаз и, в зависимости от температуры синтеза, содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU), NaP1 (GIS) или анальцим (ANA). Одновременное повышение концентрации щелочи и температуры гидротермальной обработки приводит к более глубокому превращению стекла микросфер и частичной агломерации частиц продукта с формированием гранул размером до 100 мкм. Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас. %) является дисперсный материал на основе непрореагировавших микросфер, цеолитных фаз, муллита и кварца. Большинство цеолитных продуктов в области низких концентраций Pb²⁺ и Cd²⁺ (не выше 20 мг/дм³) характеризуются высокими параметрами очистки растворов – K_D до 10⁵ см³/г, степень извлечения – до 99%, при этом наиболее эффективными являются сорбенты на основе цеолитных фаз NaP1 и анальцима. Изотермы сорбции Pb²⁺ и Cd²⁺ аппроксимированы моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Установлено, что сорбция тяжелых металлов из разбавленных растворов наилучшим образом описывается моделями Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Показано, что Pb²⁺/Cd²⁺-обменные формы цеолитных материалов в результате термического воздействия при 1000°C претерпевают фазовое превращение с образованием минералоподобных фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Ключевые слова: летучая зола от сжигания угля, дисперсные микросферы, цеолитные сорбенты, сорбция, тяжелые металлы.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН «Развитие научных основ формирования функциональных материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных систем и микросфер энергетических зол» (проект № FWES-2021-0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности и пористости, Г.Н. Бондаренко за проведение и интерпретацию результатов рентгенофазового анализа, Л.А. Соловьеву за определение количественного фазового состава микросфер.

Для цитирования: Кутихина Е.А., Верещагина Т.А., Мазурова Е.В., Буйко О.В., Фоменко Е.В., Аншиц А.Г. Синтез цеолитных материалов на основе дисперсных микросфер из летучих зол от сжигания угля и их сорбционные свойства в отношении Pb(II) и Cd(II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 837-847. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11718>



Original article

Synthesis of zeolite materials based on dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and their sorption properties in relation to Pb(II) and Cd(II)

Ekaterina A. Kutikhina^{1✉}, Tatiana A. Vereshchagina^{1,2}, Elena V. Mazurova¹,
Olga V. Buyko², Elena V. Fomenko¹, Alexander G. Anshits¹

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Krasnoyarsk, Russia, kutikhina@icct.ru✉

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The influence of the composition of two narrow fractions of dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and synthesis conditions on the production of microspherical monozeolite materials of a certain structural type was studied. The possibility of using synthesis products as Pb²⁺ and Cd²⁺ sorbents was assessed. It has been established that zeolitization products based on microspheres with a high content of glass phase (more than 90 wt. %) are monolithic solid materials of the geopolymer type, consisting of agglomerated microsphere residues and zeolite phases and, depending on the synthesis temperature, contain mainly one zeolite phase – NaX (FAU), NaP1 (GIS) or analcime (ANA). A simultaneous increase in the alkali concentration and the temperature of hydrothermal treatment led to a deeper transformation of glass microspheres and partial agglomeration of product particles with the formation of granules up to 100 microns in size. The product of alkaline activation of microspheres with a lower glass phase content (~65 wt. %) is a dispersed material based on unreacted microspheres, zeolite phases, mullite and quartz. Most zeolite products in the low Pb²⁺ and Cd²⁺ concentration range (not higher than 20 mg/l) were characterized by high solution purification parameters – K_D up to 10⁵ ml/g, the degree of extraction was up to 99%, while the most effective were sorbents based on zeolite phases NaP1 and analcime. Sorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ were approximated using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models. It has been established that the sorption of heavy metals from dilute solutions is best described by the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. It has been shown that Pb²⁺/Cd²⁺ exchange forms of zeolite materials as a result of thermal exposure at 1000 °C undergo a phase transformation with the formation of mineral-like feldspar phases including lead (PbAl₂Si₂O₈) or cadmium (CdAl₂Si₂O₈).

Keywords: fly ash from coal combustion, dispersed microspheres, zeolite sorbents, sorption, heavy metals

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS "Development of scientific foundations for the formation of functional materials with desired properties based on complex oxide systems and microspheres of energy ashes" (project No. FWES-2021-0013) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use of Federal Research Centre "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". The authors express their gratitude to the staff of the Institute of Chemistry and Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences V.V. Yumashev for measuring the specific surface area and porosity, G.N. Bondarenko for carrying out and interpreting the results of X-ray phase analysis, L.A. Soloviev for determining the quantitative phase composition of the microspheres.

For citation: Kutikhina E.A., Vereshchagina T.A., Mazurova E.V., Buyko O.V., Fomenko E.V., Anshits A.G. Synthesis of zeolite materials based on dispersed microspheres from fly ash from coal combustion and their sorption properties in relation to Pb(II) and Cd(II). *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(5): 837-847. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11718>

Введение

Свинец и кадмий, содержащиеся в жидких отходах химико-металлургических производств, входят в число приоритетных токсикантов, требующих применения эффективных мер по их устранению, к которым можно отнести, прежде

всего, сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов, в частности, цеолитов [1]. В этом случае цеолитные сорбенты могут выполнять две функции – во-первых, концентратора тяжелых металлов за счёт присущих им ионообменных свойств и, во-вторых,

Таблица 1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных дисперсных микросфер
 Table 1. Macrocomponent and phase composition (wt. %) of initial dispersed microspheres

Образец	ρ , г/см ³	D_{cp} , мкм	Макроэлементный состав, мас. %			$(SiO_2/Al_2O_3)_{стекло}$	Фазовый состав, мас. %			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		кварц	муллит	кальцит	стеклофаза
1	1.23	9.9	58.9	22.8	4.5	2.66	3.6	4.1	0.3	91.3
2	0.91	2.9	66.5	22.0	2.4	4.97	18.1	16.8	–	64,8

ρ – насыпная плотность, г/см³, D_{cp} – средний диаметр глобул, мкм

кристаллоформирующего материала, который может принимать участие в формировании минералоподобных фаз-иммобилизаторов сорбированных катионов тяжёлых металлов при нагревании. Данный подход хорошо себя зарекомендовал при решении экологических задач ядерной энергетики [2] и представляется перспективным для изоляции отходов, содержащих тяжёлые металлы. При этом возможность использования доступных вторичных ресурсов является немаловажным фактором для создания экономически приемлемой и ресурсоэффективной технологии перевода жидких токсичных отходов в устойчивую твердую форму.

В настоящее время для сорбционного извлечения тяжелых металлов из жидких отходов используют активированные угли, углеродные нанотрубки [3, 4], сульфокатиониты на основе растительного сырья [5], хитозан [6], а также цеолиты, в том числе полученные из дешевого и доступного сырья – летучих зол от сжигания угля, характеризующихся переменным составом и широким распределением частиц по размеру [7].

Наряду с этим, в качестве алюмосиликатного сырья стабилизированного состава для синтеза цеолитов показана перспективность использования полых алюмосиликатных микросфер размером 50-250 мкм, выделенных из летучих зол от сжигания угля [8]. В составе летучих зол присутствуют также другие типы микросфер, в частности, дисперсные микро-

сферы субмикронного и микронного размеров [9-11], которые также могут применяться для получения материалов различного назначения, в том числе цеолитов.

В данной работе решалась задача синтеза монофазных цеолитных материалов, эффективных в отношении сорбции и иммобилизации в минералоподобной форме катионов Pb²⁺ и Cd²⁺, исходя из узких фракций дисперсных микросфер системы SiO₂-Al₂O₃-FeO, выделенных из летучих зол от сжигания каменного угля.

Экспериментальная часть

В работе использовались узкая немагнитная фракция легкого продукта разделения летучей золы от сжигания Кузнецкого угля марки Т, отобранная на Московской ТЭЦ-22 с 1-го поля электрофильтров (образец 1) и узкая немагнитная фракция микросфер, полученная от промышленного пылевидного сжигания каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (образец 2). Макроэлементный и фазовый состав узких фракций дисперсных микросфер приведен в таблице 1.

Все микросферы были предварительно обработаны раствором 1М HCl при кипячении для удаления с поверхности катионов металлов (Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺). Для удаления избыточного межсферного углерода микросферы прокаливали в муфельной печи при температуре 815 °С согласно методике [13].

Синтез цеолитных сорбентов проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex

AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ при температуре от 80 до 150°C и аутогенном давлении при отношении жидкое (ж)/твёрдое (т)=(9.5-25)/1 (по объёму), полученной путём добавления микросфер к 66.5-100 см³ раствора 1.5-2.5 М NaOH (ч.д.а.). Синтез проводили при перемешивании со скоростью 50 об/мин или без перемешивания. Время синтеза 24-72 ч.

Методы исследования. Химический состав узких фракций микросфер определяли согласно ГОСТ № 5382-2019 [14] в виде содержания оксидов компонентов (мас.%): потери при прокаливании – по п. 7.2 ГОСТа, SiO_2 – по п. 9.3, Al_2O_3 – по п. 12.2, Fe_2O_3 – по п. 11.2, CaO и MgO – по п. 10.2, Na_2O и K_2O – по п. 14.2, TiO_2 – по п. 13.3. Точность определения оксидов приведена в ГОСТе. Содержание макрокомпонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) приведено в таблице 1.

Рентгенодифракционные спектры поликристаллических образцов регистрировали при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале 2Θ от 5 до 70° со скоростью 1°/мин. Количественный фазовый состав определяли путём обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [15] и метода минимизации производной разности [16], позволяющего проводить полнопрофильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона.

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-3000, ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа

Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС, EDX) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме отображения. Время накопления данных составляло 10 мин.

Термический анализ выполняли на приборе STA Jupiter 449C/AELOSQMS403C (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили в потоке смеси 20% O_2 -Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева 10°C·мин⁻¹. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с m/z 18 (H_2O).

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Удельную площадь поверхности ($S^{\text{БЭТ}}$) рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [17].

Изучение сорбционных свойств полученных цеолитных сорбентов в отношении катионов Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, х.ч.) и Cd^{2+} ($\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, х.ч.) проводили в статических условиях методом переменных концентраций. Навески образцов сорбентов (0.0500 ± 0.0005 г) помещали в пластиковые контейнеры и заливали 40 см³ водного раствора, содержащего заданные концентрации катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} (от 0.1 до 20.0 мг/дм³). Диапазон концентраций Pb^{2+} и Cd^{2+} выбран на основе анализа литературных данных о содержании этих элементов в сточных водах предприятий металлургического комплекса [18]. Растворы периодически взмучивали и выдерживали при комнатной температуре в течении 24 часов. Данное время для проведения сорбционных экспериментов является достаточным для установления равновесия. Максимальная сорбционная

ёмкость (A_{\max} , ммоль/г) цеолитных сорбентов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации Pb^{2+} и Cd^{2+} в растворе 500 мг/дм³ и времени сорбции 24 ч.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе iCap 6500 Duo (Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Равновесную сорбционную ёмкость (A_p , мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (1):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/дм³; V – объём исходного раствора, дм³; m – масса навески сорбента, г.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (K_D , см³/г) для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/дм³ и степень извлечения (E , %) с использованием уравнений (2) и (3), соответственно:

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы 1, исходные фракции дисперсных микросфер различаются диаметром глобул (в 3 раза), содержанием фаз, в частности, муллита (более, чем в 4 раза) и стеклофазы (в 1.4 раза) и, соответственно, отношением $(SiO_2/Al_2O_3)_{\text{стекло}}$ (почти в 2 раза).

На рис. 1-3 представлены РЭМ снимки узких фракций дисперсных микросфер и

цеолитных продуктов, полученных на их основе в различных условиях.

Как видно из представленных снимков (рис. 2 а, в, д), большинство продуктов синтеза на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы (таблица 1, образец №1) представляет собой монолитный твердый материал, образующийся как в статических условиях синтеза, так и при перемешивании реакционной смеси. Монолитные продукты состоят из агломерированных остатков микросфер, кристаллических образований и других связующих компонентов. Материалы такого типа, известные как геополимеры, формируются при щелочной активации дисперсного алюмосиликатного сырья, в том числе из летучих зол [19]. Одновременное повышение концентрации щелочи и температуры гидротермальной обработки приводит к более глубокому превращению стекла микросфер и частичной агломерации частиц продукта с формированием гранул размером до 100 мкм (рис. 2 ж, з). Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас. %) и высоким кристаллических фаз (таблица 1, образец №2) при 120-150 °С и 1.5-2.5 М NaOH является дисперсный материал на основе непрореагировавших компонентов микросфер и кристаллических фаз.

По данным метода рентгенофазового анализа, во всех продуктах синтеза присутствуют цеолиты, среди которых идентифицируются фазы NaX (FAU) (ICDD 00-016-0354), NaP1 (GIS) (ICDD 00-012-0246), ZK-5 (ICDD 00-018-1198), анальцим (ANA) (ICDD 01-070-1575).

На рис. 4 приведены дифрактограммы продуктов синтеза, полученных на основе дисперсных микросфер в различных условиях, а в таблице 2 – основные цеолитные фазы, идентифицированные методом РФА. Можно видеть, что все продукты содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU) при низкой температуре синтеза (80°С), NaP1(GIS) при

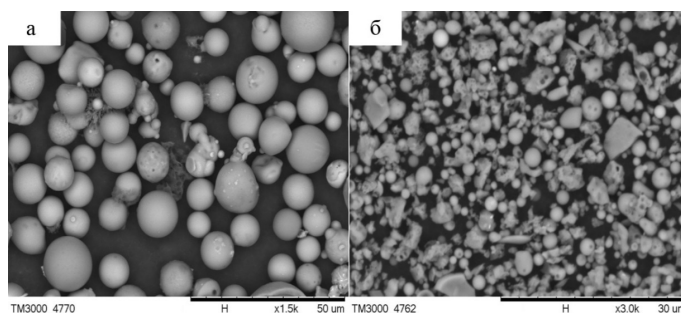


Рис. 1. РЭМ снимки узких фракций дисперсных микросфер: а – образец № 1; б – образец № 2.
 Fig. 1. SEM images of narrow fractions of dispersed microspheres: a – sample 1; b – sample 2.

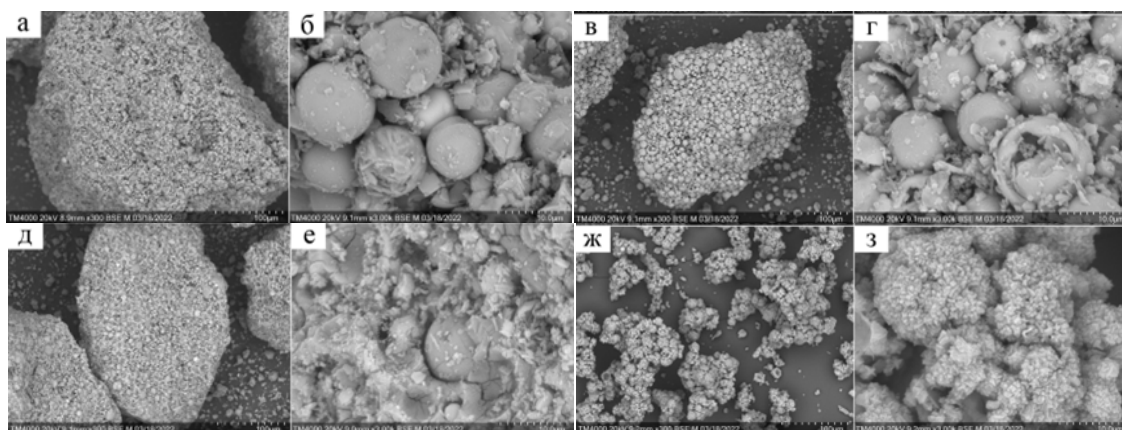


Рис. 2. РЭМ снимки монолитных и гранулированных продуктов цеолитизации микросфер (образец №1), полученных в различных условиях: а, б – NaX (2.5-80-48-Б/П); в, г – NaX (2.5-80-48); д, е – NaP1 (1.5-120-72); ж, з – NaP1 (2.5-120-24)
 Fig. 2. SEM images of monolithic and granular products of zeolitization of microspheres (sample 1) obtained under various conditions

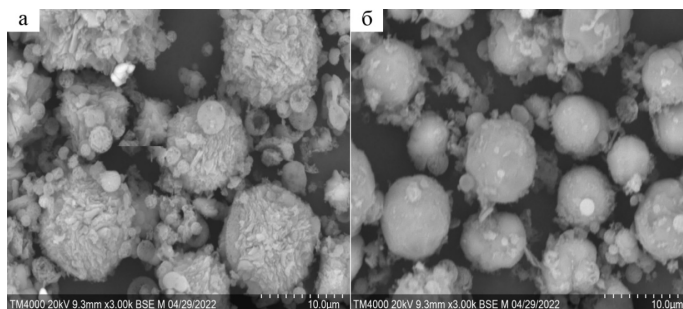


Рис. 3. РЭМ снимки дисперсных продуктов цеолитизации микросфер (образец №2), полученных в различных условиях: а – ANA (2.5-120-24); б – ANA (1.5-150-48)
 Fig. 3. SEM images of dispersed products of zeolitization of microspheres (sample 2) obtained under various conditions: a – ANA (2.5-120-24); b – ANA (1.5-150-48)

120°C независимо от концентрации щелочи и длительности процесса и анальцим (ANA) при наиболее высокой температуре (150°C). Содержание примесных цеолитных фаз в продуктах не превышает 10%.

Во всех образцах в небольшом количестве идентифицируются фазы муллита (ICDD 01-079-1450) и кварца (ICDD 01-

083-0539), присутствующие в исходных микросферах.

Основные текстурные характеристики полученных цеолитных сорбентов приведены в таблице 2, включая объём и удельную поверхность. В таблицах 2 и 3 в маркировке образца первая цифра – концентрация щелочи, моль/дм³, вторая цифра – температура синтеза, °С, третья цифра –

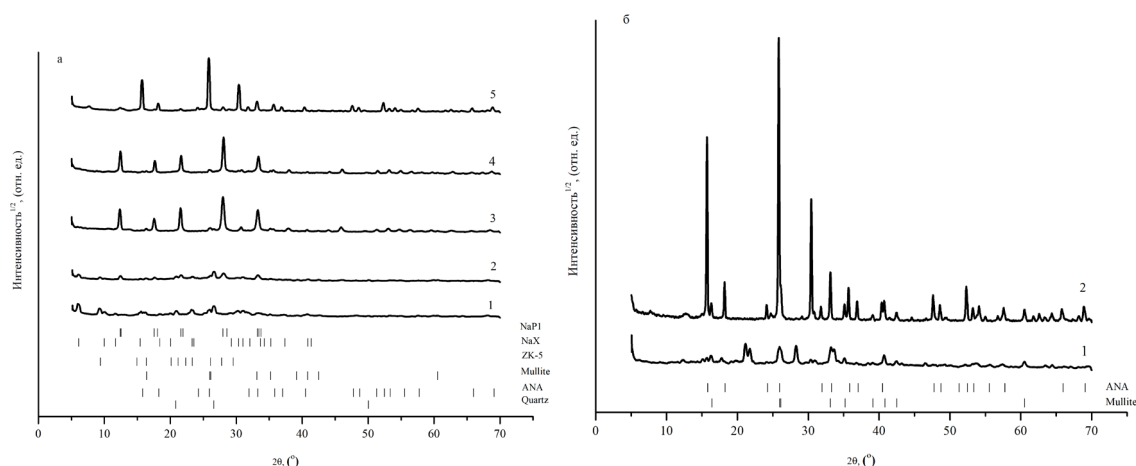


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов синтеза на основе дисперсных микросфер: а – образец № 1 (1 – 80°C/NaX, 2 – 80°C/NaX, 3 – 120°C/NaP1, 4 – 120°C/NaP1, 5 – ANA/150°C, б – образец № 2 (1 – 120°C, 2 – 150°C/ANA)

Fig. 4. X-ray diffraction products of synthesis dispersed microspheres: a – sample 1 (1 – 80°C/NaX, 2 – 80°C/NaX, 3 – 120°C/NaP1, 4 – 120°C/NaP1, 5 – ANA/150°C, b – sample 2 (1 – 120°C, 2 – 150°C/ANA)

Таблица 2. Условия синтеза и основные текстурные характеристики цеолитных продуктов
 Table 2. Synthesis conditions and main textural characteristics of zeolite products

№ п/п	Образец	Основная фаза	[NaOH], моль/дм ³	Т, °С	Время синтеза, ч	S _{ВЕТ} , м ² /г	Вклад микропор		Общий объём пор, см ³ /г
							S, м ² /г	Объём, ×10 ⁻³ , см ³ /г	
Образец №1									
1	2.5-80-48-БП*	NaX	2.5	80	48	191	148	60	0.12
2	2.5-80-48	NaX	2.5	80	48	75	49	20	0.07
3	2.5-120-24	NaP1	2.5	120	24	35	2	1	0.09
4	1.5-120-72	NaP1	1.5	120	72	48	7	3	0.10
5	1.5-150-48	ANA	1.5	150	48	27	3	2	0.04
Образец №2									
6	2.5-120-24	ANA	2.5	120	24	18	н.о.**	н.о.	0.1
7	1.5-150-48	ANA	1.5	150	48	13	н.о.	н.о.	0.05

* без перемешивания; **н.о. – не определено

время синтеза, ч. Вклад микропор в общий объём пор цеолитизированных продуктов является достаточно высоким лишь в случае образцов на основе цеолита NaX (28-50%), для которого характерна высокая удельная поверхность (до 191 м²/г). Образцы на основе цеолитов NaP1 и ANA характеризуются относительно более низкой удельной поверхностью (13-48 м²/г) и вкладом микропор, не превышающим 1-3%.

Была проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Pb²⁺ и Cd²⁺. В таблице 3 приведены полученные значения сорбционной ёмкости, коэффициента распределения и степени извлечения Pb²⁺ и Cd²⁺.

Как следует из представленных в таблице 3 данных, цеолитные продукты характеризуются высокой эффективностью извлечения из растворов катионов свинца и кадмия в области низких концентраций (не выше 20 мг/дм³) – K_D 10³-10⁵ см³/г,

Таблица 3. Сорбционная ёмкость (A_{\max}), коэффициент распределения (K_D) и степень извлечения (E) Pb^{2+} и Cd^{2+} из растворов для цеолитных сорбентов, полученных на основе дисперсных микросфер при различных условиях синтеза

Table 3. Sorption capacity (A_{\max}), distribution coefficient (K_D) and degree of extraction (E) of Pb^{2+} and Cd^{2+} from solutions for zeolite sorbents obtained on the dispersed microspheres under various synthesis conditions

Образец	Основная фаза	K_D , см ³ /г		A_{\max} , ммоль/г		E, %	
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Образец №1							
2.5-80-48-Б/П	NaX	$1.2 \cdot 10^3$	$9.0 \cdot 10^3$	0.96	1.44	60.0	91.8
2.5-80-48	NaX	$1.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	1.16	1.22	65.9	93.8
2.5-120-24	NaP1	$2.2 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$	1.17	2.74	96.5	99.3
1.5-120-72	NaP1	$2.0 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^3$	1.10	1.16	71.4	86.3
1.5-150-48	ANA	$8.5 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^4$	0.48	0.47	91.4	97.1
Образец №2							
2.5-120-24	ANA	$1.4 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	0.88	1.22	94.6	99.4
1.5-150-48	ANA	$9.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5$	0.20	0.01	99.1	99.6

Таблица 4. Параметры моделей изотерм адсорбции свинца и кадмия на цеолитных сорбентах

Table 4. Parameters of models of lead and cadmium adsorption isotherms on zeolite sorbents

Параметры модели	Pb^{2+}	Cd^{2+}
Модель Ленгмюра		
K_L , дм ³ /мг	0.015	0.041
a_m , мг/г	1690.578	1016.158
R^2	0.52	0.60
Модель Фрейндлиха		
K_F , (мг/г)·(дм ³ /мг) ^{1/n}	6.21	5.88
1/n	3.25	2.33
R^2	0.985	0.91
Модель Дубинина-Радушкевича		
k	0.0185	0.0132
a_m	22.84	16.34
R^2	0.99	0.91

A_{\max} до 1.2 ммоль/г для Pb^{2+} и 2.7 ммоль/г для Cd^{2+} . При этом стабильно высокой степенью извлечения (~99%) характеризуются все продукты в отношении Cd^{2+} , а в случае Pb^{2+} по этому параметру наиболее эффективными являются цеолитные сорбенты на основе фаз NaP1 и анальцима. Данные результаты согласуются с полученными данными, представленными в работе [7].

Анализ экспериментально полученных значений сорбции $A_p=f(C_p)$ (1) показал, что в области исследуемых концентраций изотермы сорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} на цеолитных продуктах имеют

достаточно крутой подъём, при этом не достигая уровня насыщения сорбента.

Для оценки природы взаимодействия катионов тяжелых металлов с поверхностью цеолитных продуктов для образца на основе цеолита NaP1 экспериментальные результаты были аппроксимированы классическими уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха [20, 21]. Кроме этих уравнений для интерпретации опытных данных применялось также уравнение Дубинина-Радушкевича [22].

В таблице 4 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, рассчитанные гра

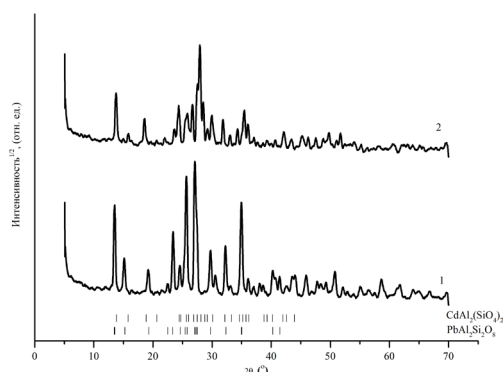


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов фазового превращения при 1000 °С Pb²⁺/Cd²⁺-форм цеолитного сорбента на основе NaP1 (1 – Pb/NaP1, 2 – Cd/NaP1)

Fig. 5. X-ray diffraction products of phase transformation at 1000°C of Pb²⁺/Cd²⁺-forms of zeolite sorbent NaP1 (1 – Pb/NaP1, 2 – Cd/NaP1)

фическим способом. Как видно из таблицы 4, уравнения Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха, в отличие от уравнения Ленгмюра, лучше описывают сорбционные изотермы. Это означает, что адсорбция катионов протекает на гетерогенной поверхности с адсорбционными центрами, различными по величине энергии связывания.

Для перевода сорбентов, насыщенных катионами свинца и кадмия в минералоподобную керамику и определения температуры твердофазной кристаллизации был проведен синхронный термический анализ образца. На основании которого была выбрана температура кристаллизации. Проведение термической обработки Pb²⁺/Cd²⁺-форм цеолитного продукта при температуре 1000°C привело по данным РФА (рис. 5) к формированию в матрице сорбента фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Заключение

Изучены влияние состава дисперсных микросфер и условий синтеза на получение микросферических моноцеолитных материалов определенного структурного типа, а также сорбционные свойства полученных цеолитных продуктов в отношении Pb²⁺ и Cd²⁺. Установлено, что продукты цеолитизации на основе микросфер с высоким содержанием стеклофазы

(более 90%) представляют собой монолитные твердые материалы типа геополимеров, состоящие из агломерированных остатков микросфер и цеолитных фаз и, в зависимости от температуры синтеза, содержат в основном одну цеолитную фазу – NaX (FAU), NaP1(GIS) или анальцим (ANA). Продуктом щелочной активации микросфер с более низким содержанием стеклофазы (~65 мас.%) является дисперсный материал на основе непрореагировавших микросфер, цеолитных фаз, муллита и кварца. Большинство цеолитных продуктов характеризуются высокими параметрами очистки растворов от Pb²⁺ и Cd²⁺ – K_D до 10⁵ см³/г, степень извлечения – до 99%, при этом наиболее эффективными являются сорбенты на основе цеолитных фаз NaP1 и анальцима. Показано, что Pb²⁺/Cd²⁺-обменные формы цеолитного материала в результате термического воздействия претерпевают фазовое превращение с образованием минералоподобных фаз полевого шпата, включающих свинец (PbAl₂Si₂O₈) или кадмий (CdAl₂Si₂O₈).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Wang S., Peng Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 2010; 156(1): 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
2. Cappelletti P., Rapisardo G., Gennaro B., Colella A., Langellac A., Graziano F.S., Bish D.L., Gennaro M., Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites, *J. Nucl. Mater.*, 2011; 414(3): 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.032>
3. D'jachkova T.Ju., Klimov E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Krivosheeva Ja.Je., Sud'in Ju.I., Podol'skaja Z.V., Modificirovanie prirodnogo ceolita uglerodnymi nanotrubkami dlja uluchshenija sorbcionnyh svojstv, *Vestnik JuUrGU. Serija «Himija»*, 2018; 10 (3): 5-15. <https://doi.org/10.14529/chem180301>
4. Navrotskaya A.G., Aleksandrova D.D., Krivoshapkina E.F., Sillanpää M., Krivoshapkin P.V., Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers for Environmental Applications, *Frontiers in Chemistry*, 2020; 8: 546. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00546>
5. Ergozhin E.E., Nikitina A.I., Kabulova G.K., Bektenov N.A., Sul'fokationity na osnove rastitel'nogo syr'ja i glicidilmetakrilata, *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2013; 1: 67-72.
6. Petuhova Ju.N., Il'ina S.I., Fursenko A.V., Nosyrev M.A. Ochistka stochnyh vod ot ionov tjazhelyh metallov s pomoshh'ju sorbentov, *EvrAzijskij Sojuz Uchenyh*, 2019; 64(7): 51-54. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.64.254>
7. Lee M.-G., Yi G., Ahn B.-J., Roddick F., Conversion of Coal Fly Ash into Zeolite and Heavy Metal Removal Characteristics of the Products, *Korean J. Chem. Eng.*, 2000; 17(3): 325-331. <https://doi.org/10.1007/BF02699048>
8. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. Composition and Morphology of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Kuznetsk Coal, *Energy Fuels*, 2013; 27(9): 5440-5448. <https://doi.org/10.1021/ef400754c>
9. Jones M.R., McCarthy A., Booth A.P.P.G., Characteristics of the ultrafine component of fly ash, *Fuel*, 2006; 85 (16): 2250-2259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.01.028>
10. Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Gareeva A.S., Fomenko E.V., Ajerodinamicheskoe vydelenie dispersnyh mikrosfer PM_{2.5}, PM₁₀ iz zol-unosa ot szhiganija buryh uglej s cel'ju poluchenija novyh materialov, *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himija*, 2022; 15 (3): 387-397. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0302>
11. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshic A.G., Issledovanie sostava individual'nyh mikrosfer tonkodispersnoj frakcii iz zoly-unosa ot pylevidnogo szhiganija Jekibastuzskogo uglja, *Himija tverdogo topliva*, 2020; (2): 32-42. <https://doi.org/10.31857/S0023117720020036>
12. GOST 11022-95 (ISO 1171-97). Toplivo tverdoe mineral'noe. Metody opredelenija zol'nosti. M.: Standartinform, 1997. 13 p. (In Russ.)
13. GOST 5382-2019. Cementy i materialy cementnogo proizvodstva. Metody himicheskogo analiza. M: Standartinform, 2019. 70 p. (In Russ.)
14. Rietveld H.M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, 1969; 2(2): 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
15. Solovyov L.A., Full-profile refinement by derivative difference minimization, *Journal of Applied Crystallography*, 2004; 37: 743-749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
16. Greg S.J., Singh K.S.W. *Adsorption, surface area, porosity*. London, Academic Press, 1982, 304 p.



17. Milovanov L.V. Ochistka i ispol'zovanie stochnyh vod predpriyatij cvetnoj metallurgii. M., Izd-vo «Metallurgija», 1971, 384 p. (In Russ.)

18. Liua Y., Yana C., Zhange Z., Gongga Y., Wanga H., Qiu X., A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block, *Mater. Lett.*, 2016; 185: 370-373. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>

19. Langmuir I., The Constitution and Fundamental Properties of Solids and

Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916; 38(11): 2221-2295.

<https://doi.org/10.1021/ja02268a002>

20. Freundlich H.M.F., Over the Adsorption in Solution, *J. Phys. Chem.*, 1906; 57: 385-471.

21. Dubinin M.M., Radushkevich L.V., Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 1947; 55: 331-333.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Кутихина – к.х.н., научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Т.А. Верещагина – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, заведующий кафедрой химии Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Е.В. Мазурова – к.т.н., научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

О.В. Буйко – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физикохимии металлургических процессов и материалов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Е.В. Фоменко – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

А.Г. Аншиц – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией каталитических превращений малых молекул, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E.A. Kutikhina – Ph.D., Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk Russia, e-mail: kutikhina@icct.ru, ORCID: 0000-0002-8730-129X

T.A. Vereshchagina – Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Head of the Chemistry Department, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: tatiana@icct.ru, ORCID: 0000-0003-4538-8902

E.V. Mazurova – Ph.D., Researcher, Laboratory of Physical and Chemical Methods for Materials Research, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: len.mazurova@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-4449-9646

O.V. Buyko – PhD, Senior Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Processes and Materials, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: bujko86@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4671-4909

E.V. Fomenko – PhD, Senior Researcher, Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: fom@icct.ru, ORCID: 0000-0003-0929-807X

A.G. Anshits – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Catalytic Conversions of Small Molecules, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, anshits@icct.ru, ORCID: 0000-0002-5259-0319

Статья поступила в редакцию 21.12.2022; поступила в редакцию после доработки 23.07.2023; одобрена после рецензирования 01.08.2023; принята к публикации 02.08.2023.
The article was submitted 11.12. 2023; received by the editorial office after reworking 23.07.2023; approved after reviewing 01.08.2023; accepted for publication 02.08.2023.