

СОЗДАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ БАРЬЕРОВ ПО ОНОШЕНИЮ К СТРОНЦИЮ И СУРЬМЕ НА ОСНОВЕ БРУСИТ-СОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВ

к.г.-м.н. **Родькина И.А.**, д.г.-м.н., профессор **Самарин Е.Н.**

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. 119991 Россия, г. Москва, Ленинские горы, д.1)

Аннотация. в последние годы в связи с ростом промышленности и урбанизации территорий вещества, сравнительно мало распространенные в земной коре, активно включаются в круговорот веществ, и как следствие в зоне гипергенеза накапливаются в весьма значимых количествах. Соответственно на сегодняшний момент весьма остро стоит вопрос разработок рецептур и методик создания геохимических барьеров по отношению к таким веществам.

Известно, что брусит-содержащие грунты имеют повышенную поглощающую способность к тяжелым металлам. Исходя из этого авторами был проведен ряд экспериментов по динамической и статической сорбции брусит-содержащих грунтов по отношению к стронцию и сурьме. Эксперименты показали, что такие грунты могут быть рекомендованы в качестве сорбционных фильтрующих барьеров по отношению к изучаемым металлам.

Ключевые слова: брусит, стронций, сурьма, геохимический барьер, изотерма сорбции

CREATION OF SORPTION FILTER BARRIERS IN RELATION TO STRONTIUM AND ANTIMONY ON THE BASIS OF BRUCITE-CONTAINING ROCKS

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy **Rodkina I.A.**, Doctor of Sciences in Geology and Mineralogy, Professor **Samarin E.N.**

(Lomonosov Moscow State University. 1 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia)

Abstract. In recent years, due to the growth of industry and the urbanization of territories, substances that are relatively rare in the earth's crust are actively included in the cycle of substances, and as a result, they accumulate in significant quantities in the hypergenesis zone. Accordingly, at the moment, the issue of developing recipes and methods for creating geochemical barriers to such substances is very acute.

It is known that brucite-containing soils have an increased absorption capacity for heavy metals. Based on this, the authors conducted a number of experiments on the dynamic and static sorption

of brucite-containing soils in relation to strontium and antimony. Experiments have shown that such soils can be recommended as sorption filter barriers in relation to the studied metals.

Keywords: Brucite, strontium, antimony, geochemical barrier, sorption isotherm

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач экологической геологии, связанных с геохимической функцией литосферы, является разработка рецептуры и технологии обезвреживания и изъятия из природных кругооборотов токсичных элементов и соединений путем накопления и нейтализации на геохимических барьерах для снижения негативного влияния на окружающую среду (Экологические функции литосферы, 2000). В качестве подобного барьера можно предложить к использованию специально разработанные сорбенты с высокими по отношению к загрязняющим веществам сорбционными свойствами. Известно, что брусит обладает повышенными поглощающими свойствами по отношению к тяжелым металлам.

Таким образом, **целью** настоящей работы является исследование адсорбционных свойства брусит-содержащих грунтов в отношении Sr; Sb³⁺; Sb⁵⁺ и оценка эффективность таких грунтов для решения задач очистки питьевой воды от указанных элементов.

Характеристика объекта исследования. В работе изучался брусит - природный гидроксид магния Mg(OH)₂ Кульдурского месторождения (Хабаровский край), которое является единственным в России эксплуатируемым месторождением брусита. Это месторождения используется для производства плавяного электротехнического периклаза согласно ТУ 14-8-392-82 (с изменением № 2 в 1988 г.). Получается после дробления, рудоразборки, сортировки и предназначается для получения плавяных огнеупоров и электротехнического периклаза. Нами был проведен рентгеноструктурный анализ образцов, который показал, что изучаемые грунты на 77% состоят из брусита, 9% - кварц, 6% - кальцит и 5% - гидрослюда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика проведения экспериментальных исследований по статической сорбции. Все рабочие растворы, использованные в опытах по сорбции *стронция*, приготовлены последовательным разведением стандартного раствора SrCl₂*6H₂O концентрации 20 г/л. Концентрация металла определялась при помощи атомно-адсорбционного спектрометра (здесь и далее ААС) «КВАНТ-Z.ЭТА» (НПО «КОРТЭК», г. Москва). Все рабочие растворы, использованные в опытах по сорбции *сурьмы (III)*, приготовлены последовательным разведением стандартного раствора Sb₂O₃ концентрации 2 г/л; в

опытах по сорбции сурьмы (V) приготовлены последовательным разведением стандартного раствора $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрации 2 г/л

Далее 50 мл рабочего раствора смешивалось с 50 мл ацетатного буфера (с фиксированным значением pH 6,45) в колбах на 100 мл, в которые впоследствии помещались навески образца весом приблизительно в 1 г (соотношение образец-раствор - 1:100), 5 г (соотношение образец-раствор - 1:20).

Все эксперименты проводились с 3-кратной повторностью.

Затем, растворы с помещенной в них навеской оставлялись для взаимодействия, и периодически в них измерялась концентрации металлов; за конечное время взаимодействия металлов с образцом принималась условная "точка насыщения", т. е. прекращение изменения концентрации исследуемого элемента в растворе с течением времени. Сорбционное равновесие во всех экспериментах наступало приблизительно через 21 сутки.

После окончания сорбции образец отделялся от контактирующего раствора фильтрованием через фильтр "синяя лента", отмывался диализом от избытка контактирующего раствора, и впоследствии был использован для определения концентрации исследуемых элементов непосредственно в образце с помощью спектроскана. В контактирующих растворах определялось содержание металла с помощью ААС. Дополнительно было измерено содержание магния и кальция в растворах после экспериментов.

Методика проведения экспериментальных исследований по динамической сорбции.

Брусит-содержащий грунт помещался в стандартную фильтрационную установку (диаметр образца составил 50 мм, высота образца составила 500 мм) и через него фильтровался рабочий раствор металла смешанный с ацетатным буфером с pH=6,45 в соотношении 1:1. Рабочий раствор стронция в этих экспериментах был приготовлен с концентрацией 200 г/л, сурьмы (III) и сурьмы (V) - 20 г/л. Рабочие растворы смешивались. Линейная скорость фильтрации подбиралась таким образом, чтобы время контакта воды с фильтрующей загрузкой было максимальным, и составляло 2 м/ч. Для едино кратного анализа фильтрата отбиралась аликвота, равная объему пор в данном образце. Также как в экспериментах по статической сорбции, все эксперименты были проведены с 3-кратной повторностью.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Таблица 1 приведены результаты экспериментов по статической сорбции ионов стронция брусит-содержащим грунтом при pH=6,45. Концентрация ионов Sr^{2+} в образце

после эксперимента определялась, двумя способами: в фильтрате - по разнице между исходной и равновесной концентрацией (в таблице результаты обозначены цифрами 1, 2 и 3) и не посредственно в образце после эксперимента (в таблице обозначено тв. фаза – твердая фаза).

Таблица 1. Результаты экспериментов по статической сорбции ионов стронция брусит-содержащим грунтом при рН=6,45

№ образца	C _{Sr2+} в исходном растворе, г/л	Концентрация Sr ²⁺ в образце после эксперимента, мг/г образца							
		Навеска грунта 1 г				Навеска грунта 5 г			
		1	2	3	Тв. фаза	1	2	3	Тв. фаза
1	10	78,031	77,851	78,056	76,013	76,001	76,214	76,315	75,931
2	1	76,511	76,381	76,456	75,241	75,812	75,418	75,586	74,981
3	0,1	70,293	70,198	70,215		70,287	70,217	70,109	
4	0,01	9,081	9,103	9,091		9,018	9,003	9,023	
5	0,001	0,912	0,911	0,915		0,901	0,908	0,909	
6	0,0001	0,091	0,093	0,092		0,089	0,085	0,085	
7	0,00001	0,009	0,01	0,009		0,008	0,009	0,008	

Обращает на себя внимание то, что разница результатов между экспериментами с навеской сорбента в 1 г и в 5 г отличаются не значительно. Разницу результатов можно объяснить тем, что в экспериментах с навеской сорбционно-фильтрующего материала в 1 г площадь контакта металла и сорбента больше, т.е. гранулы сорбента менее перекрыты другими такими же гранулами и, соответственно, имеют большую поверхность контакта с ионами стронция.

Некоторые, более серьезные отличия в результатах между анализом фильтрата и анализом твердой фазы связаны с тем, что перед анализом концентраций стронция в твердой фазе образцы отделялись от избытка контактирующего раствора диализом, и соответственно в процессе диализа, какое-то (сравнительно малое) количество ионов стронция так же отделилось.

По полученным данным были построены изотермы адсорбции. Все полученные изотермы относятся к типу L₂ (по классификации Giles C.H. et all (Studies in Adsorption, 1960)), то есть к типу изотерм Ленгмюра. Которые, как известно, описывают мономолекулярную адсорбцию, которая соответствует насыщению адсорбционных

центров на поверхности твердой фазы по типу «одна сорбционная позиция – один поверхностный комплекс». Следовательно, полученные результаты позволяют предположить, что в условиях проведенного эксперимента объемной сорбции ионов стронция в исследованных сорбционно-фильтрующих грунтах не происходит.

Таким образом, можно говорить о том, что в этих экспериментальных исследованиях происходит процесс сорбции ионов стронция на поверхности частиц сорбента. Максимально возможная сорбционная емкость достигает 78 мг/г сорбента.

Результаты экспериментов по статической сорбции ионов сурьмы (III) при pH=6,45 показали, что максимально возможное количество сорбированной сурьмы брусит-содержащим грунтом составляет 20 мг/г.

По полученным данным были построены изотермы адсорбции ионов сурьмы брусит-содержащим грунтом. В целом, графики, как и в экспериментах по сорбции ионов стронция, имеют форму изотермы Ленгмюра, т. е. при повышении концентрации электролита в контактирующих растворах, количество ионов сурьмы достигает постоянного значения. Модель Ленгмюра используется для описания мономолекулярной адсорбции и наиболее часто подходит для численного описания сорбции металлов на почвах и грунтах (Bolt, 1989).

Таким образом, в этих экспериментальных исследованиях процесс сорбции ионов сурьмы идет также на поверхности частиц сорбента, как при сорбции ионов стронция.

Эксперименты по статической сорбции ионов сурьмы (V) брусит-содержащим грунтом при pH=6,45 показали, что максимально возможное количество сорбированной сурьмы составляет около 16 мг/г грунта.

Процессы сорбции во всех экспериментах сопровождается высвобождением ионов магния в контактирующий раствор в количествах не превышающих допустимые уровни ПДК для питьевой воды (<50 мг/л по СанПин 2.1.4.1116-02).

Исходя из полученных результатов можно говорить о том, что и в режиме динамической сорбции брусит-содержащий грунт сорбирует ионы стронция и сурьмы в количествах сопоставимых с результатами экспериментов по статической сорбции.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты убедительно показали, что брусит-содержащие грунты можно рекомендовать к применению при создании сорбционно-фильтрующих барьеров по отношению к стронцию и сурьме. При этом сорбционная емкость грунта по отношению к стронцию достаточно высока и достигает 76–78 мг/г сорбента, а сорбционная емкость по отношению к сурьме достигает 17-20 мг/г.

Таблица 2. Результаты экспериментов по динамической сорбции ионов Sr^{+2} , Sb^{+3} и Sb^{+5} брусит-содержащим грунтом при $pH=6,45$

Концентрация ионов металла после эксперимента	1		2		3	
	Анализ фильтрата, мг/г	Анализ Тв.фазы, мг/г	Анализ фильтрата, мг/г	Анализ Тв.фазы, мг/г	Анализ фильтрата, мг/г	Анализ Тв.фазы, мг/г
$C_{Sr^{+2}}$	75,012	74,752	75,124	74,891	74,981	74,712
$C_{Sb^{+3}}$	19,123	18,761	19,012	18,561	19,245	18,981
$C_{Sb^{+5}}$	16,123	15,981	16,023	15,716	16,056	15,876

Все полученные изотермы сорбции по своей форме относятся к изотермам Ленгмюра, что позволяет говорить о том, что сорбция ионов металлов происходит в один слой (монослойная адсорбция) на поверхности адсорбата. То есть можно было бы говорить о том, что при увеличении удельной поверхности сорбента, возможно увеличение его сорбционной емкости по отношению к исследованным элементам. Однако по нашим представлением, размер частиц грунта оптимален: увеличение удельной поверхности, и, как следствие, уменьшение размера частиц сорбента приведет к тому, что он будет попросту вымываться из фильтрующей колонны (очистных сооружений, сорбционно-фильтрующих барьеров и т. д.) не задерживаясь на фильтрах и как следствие, являться вторичным загрязнителем.

Однако есть два момента на которые хотелось бы обратить внимание.

Первое, при сорбции металлов в контактирующий раствор из сорбента высвобождается достаточно большое количество ионов магния. Следует отметить, что в проведенных экспериментах эти количества не превысили ПДК на питьевую воду, однако этот процесс не обходимо контролировать во времени.

И второе, на что бы хотелось обратить внимание, это необходимо изучить, как сам грунт будет работать при изменениях pH и Eh среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экологические функции литосферы / Под ред. В.Т. Трофимова. М.: Изд-во МГУ, 2000. 432 с.
2. Bolt R.M. Soil chemistry. Part B. Physico - chemical models. Amsterdam. Elseveir. 1989. 568 p.
3. Giles C.H., MacEvan T.H., Nikhwa S.N., Smith D. Studies in Adsorption. Part XI. 1960. P 3973-3980.