

К ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БРУСИТА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Ксения Андреевна Коваленко

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный пр., 54, кандидат технических наук, научный сотрудник, тел. (383)205-30-30, доп. 163, e-mail: kovalenko-ksusha@mail.ru

В работе отмечено, что деятельность предприятий горного производства, сопровождается значительным поступлением мышьяка в гидросферу. Предложен сорбционный способ очистки с применением природного минерала брусита. Поскольку мышьяк токсичен и спрос на его соединения ограничен, то одним из требований при удалении загрязнителя является концентрирование его в малотоксичные и слаборастворимые осадки, пригодные для захоронения. Изучен механизм взаимодействия токсиканта с сорбентом. Представлен анализ результатов исследований. Показано, что сорбция сводится к целому комплексу физических и химических процессов: электростатическое взаимодействие; ионный обмен; химическое взаимодействие ионов мышьяка с поверхностью минерала, с образованием труднорастворимых соединений. Проведены испытания стабильности осадков статическим методом. Доказана высокая эффективность использования брусита для обезвреживания мышьяксодержащих вод.

Ключевые слова: брусит, мышьяк, очистка, механизм сорбции, труднорастворимые соединения.

ESTIMATION OF EFFICIENCY OF USING BRUCITE FOR DECONTAMINATION OF ARSENIC CONTAINING WATER

Ksenia A. Kovalenko

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 54, Krasny Prospect St., Novosibirsk, 630091, Russia, Ph. D., Researcher, phone: (383)205-30-30, extension 163, e-mail: kovalenko-ksusha@mail.ru

In the paper it is outlined that mining enterprises activity is accompanied with high emissions of arsenic into the hydrosphere. Sorption purification method with application of brucite as natural mineral is proposed. As the arsenic is toxic and demand for it is limited, one of the requirements for removing of the contaminant is its collection into low-toxic and low-soluble sediments to be available for dumping. The analysis of research results is presented. The interaction mechanism of toxic substance with the sorbent is studied. It is shown that sorption includes complex of physical and chemical processes such as electrostatic interaction, ion exchange, chemical interaction of arsenic ions with mineral surface with creation hardly soluble compounds. Tests of sediment stability have been carried out by statistic method. High efficiency of using brucite for decontamination of arsenic containing water is proved.

Key words: brucite, arsenic, purification, sorption mechanism, hardly soluble compounds.

Введение

Мышьяк (As) типичный халькофильный элемент. Известно свыше 160 минералов, содержащих As в основном в виде сульфидов [1]. Реальгар и аурипиг-

мент – основные природные сульфиды мышьяка. Россия и республики СНГ располагают значительными запасами мышьякового сырья в виде следующих типов руд: реальгар-аурипигментовых (Якутия, Средняя Азия); золото-мышьяковых, по общему признаку близких к арсенопиритным рудам, но отличающихся от них значительным содержанием золотоносного пирита (богатые месторождения имеются на Урале, в Западной и Восточной Сибири, на Чукотке, в Верхне-Колымском районе, Кыргызстане, Казахстане); полиметаллическо-мышьяковых (Забайкалье, Казахстан и Средняя Азия) [2]. При добыче и обогащении руд цветных металлов значительное количество As концентрируется в отходах производства и сточных водах. За год в отходы горнорудных предприятий поступают сотни тонн As. Содержание As в сточных водах разных производств следующие (мг/л): заводы – свинцово-цинковые 0,15-0,22, никелевые 0,04-1,4, оловянные (стоки гидрометаллургического цеха) 634,0; свинцовый комбинат 0,02-0,06; обогащательные фабрики – оловянные 22,0-400,0, молибден-вольфрамовые 0,9, вольфрамовые 0,2-1,35; золотоизвлекательные фабрики – 1,7 [3, 4].

Оборотное водоснабжение и очистные сооружения на предприятиях горного производства полностью не устраняют сброс сточных вод и мышьяк в количествах, во много раз превышающих его предельно-допустимые концентрации (ПДК) поступает в гидросферу [1, 5]. ПДК As в воде рыбохозяйственных водоемов составляет 0,05 мг/л (в соответствии с «Перечнем ПДК и ОБУВ вредных веществ в водоемах рыбохозяйственного назначения»), в воде водоемов санитарно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,01 мг/л (в соответствии с гигиеническим нормативом ГН 2.1.5.1315-03). Соединения мышьяка токсичны и обладают канцерогенным действием. Поэтому должны быть предприняты меры по уменьшению его содержания в природных и сточных водах. Анализ литературных источников [6 – 16] показал, что наиболее перспективными являются сорбционные процессы с применением природных материалов, последние недороги, доступны и способны снизить содержание As до санитарных норм. Ранее сообщалось [17], о способности природного минерала брусита извлекать мышьяк из водных сред, в форме арсенитов (III) и арсенатов (V). Выявлено, что термическая обработка позволяет значительно увеличить его сорбционную емкость по отношению к соединениям As. Ввиду особой токсичности As и ограниченного спроса на его соединения, обязательным условием при удалении загрязнителя является концентрирование его в малотоксичные и слаборастворимые осадки, пригодные для захоронения.

Цель данной работы – исследование механизма сорбции As на брусите и стабильности полученных осадков.

Методы и материалы

Одним из важнейших этапов в изучении сорбционных свойств сорбента является теоретический анализ изотерм сорбции. Их построение проводили методом переменных концентраций по стандартной методике [18]. Модельные растворы, готовили на водопроводной воде с добавлением As (III) или As (V)

(содержание As 1 – 100 мг/л). Математическое описание изотерм осуществляли, используя уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [19, 20]:

$$A = \frac{K_L \cdot A_m \cdot C_{\text{равн}}}{1 + K_L \cdot C_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

$$A = K_F \cdot C_{\text{равн}}^{1/n}, \quad (2)$$

где A – количество мышьяка, сорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе (сорбционная емкость), мг/г; A_m – предельная величина сорбции в моно-слое, мг/г; $C_{\text{равн}}$ – остаточная концентрация извлекаемого мышьяка в растворе (равновесная концентрация), мг/л; K_L , K_F – константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно; n – константа интенсивности сорбции, связанная с неоднородностью энергии системы и размером сорбируемых частиц.

Возможность химического сродства между реагирующими веществами определяли по изменению энергии Гиббса (ΔG) [21]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_L, \quad (3)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль; R – газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура реакции, К; K_L – константа равновесия в уравнении Ленгмюра.

С целью изучения механизма использовали комплекс современных физико-химических методов: атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой для измерения концентраций элементов в растворах (IRIS Intrepid II XSP Radial); инфракрасную спектроскопию для исследований соединений образующихся на поверхности сорбента в процессе сорбции (Nicolet 6700, фирмы «ThermoElectron», США); рентгеноструктурный анализ сорбента для определения его фазового состава и идентификации фаз (дифрактометр ДРОН-3М); метод электрофоретического рассеяния света с использованием технологии МЗ-PALS для определения дзета-потенциала (ζ) в водных дисперсных системах (анализатор Zetasizer Nano ZS компании Malvern Instruments, Великобритания).

Для оценки стабильности осадков брусита с сорбированными соединениями мышьяка при хранении, проводили длительные испытания в статических условиях в соответствии с методикой Американского агентства по охране окружающей среды [5]. Десорбцию As осуществляли дистиллированной водой, растворами гидроксида натрия (2%) и соляной кислоты (1%).

Результаты и обсуждение

Анализ данных рис. 1 и табл. 1 показал, что изотермы сорбции As (III) и As (V) описываются наиболее близко уравнением Ленгмюра, которое базиру-

ется на следующих предположениях: сорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим; сорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а на активных центрах (на брусите это могут быть атомы Mg, комплексы из Mg и гидроксильной группы (рис. 2), а также выступы, впадины, дефекты кристаллической структуры, характеризующиеся наличием, так называемых свободных валентностей); каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой сорбата; возможный максимум сорбции – это заполненный мономолекулярный слой.

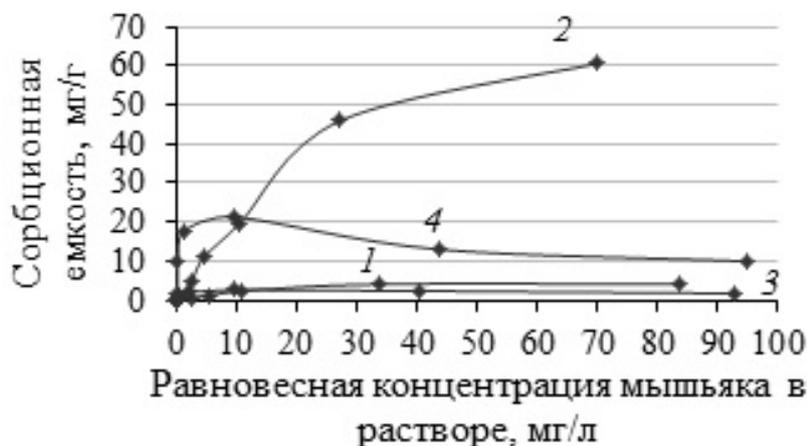


Рис. 1. Изотермы сорбции арсенитов (1, 2) и арсенатов (3, 4) на природном (1, 3) и термически модифицированном (2, 4) брусите

Таблица 1

Параметры уравнений сорбции мышьяка на брусите, вычисленные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха и значения энергии Гиббса

Форма мышьяка	Брусит	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			ΔG , кДж/моль
		K_L	A_m , мг/г	R^{2*}	K_F	n	R^2	
As(III)	Природный	0,13	3,45	0,977	0,39	1,6	0,964	-22,8
	Модифицированный	0,025	100	0,999	2,57	1,22	0,977	-18,7
As(V)	Природный	175,6	1,9	0,989	1,29	5,38	0,812	-40,2
	Модифицированный	4,08	20,4	0,866	8,81	6,54	0,36	-31,2

* коэффициент корреляции

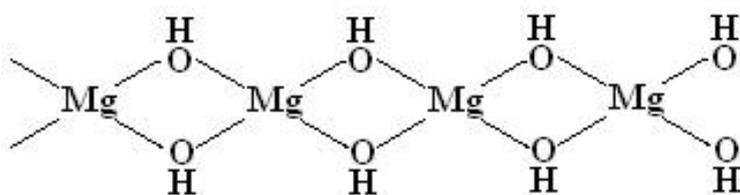


Рис. 2. Структура брусита

Следует отметить, что на изотермах сорбции наблюдаются перегибы, что может быть связано с образованием второго слоя молекул или с одновременным протеканием нескольких видов сорбции (химической, физической, ионообменной). Установлено (табл. 1), что значения энергии Гиббса отрицательные ($\Delta G < 0$), что свидетельствует о химическом взаимодействии ионов мышьяка с бруситом.

В ходе экспериментов [22] обнаружено, что после контакта очищаемого раствора, содержащего соединения As, с бруситом происходит увеличение значений pH. Сдвиг водородного показателя в большую сторону свидетельствует о количественном увеличении гидроксильных групп, т. е. сорбция анионов мышьяка на брусите происходит частично посредством ионного обмена. Полученные значения ζ поверхности брусита природного и модифицированного (табл. 2) имеют положительный заряд, таким образом, сорбция отрицательно заряженных анионов мышьяка может происходить за счет электростатического взаимодействия. Причем ζ термически обработанного минерала в 3,5 раза больше чем природного, т.е. сорбция более активно должна проходить на модифицированной поверхности, что и подтверждено экспериментально.

Таблица 2

Значение дзета-потенциала поверхности брусита

Брусит	ζ , mV
Природный	+8,09
Модифицированный	+28,7

Методом рентгенофазового анализа, установлено, что образующиеся в процессе сорбции мышьяка на поверхности брусита соединения рентгеноаморфны, о чем свидетельствует заметное увеличение аморфной фазы на рентгенограммах. Поэтому возникла необходимость в использовании метода ИК-спектроскопии. Анализ дифференциальных спектров, полученных путем вычитания из спектров брусита с сорбированным мышьяком спектров брусита до сорбции, показал, что после вычитания остались пики, указывающие на качественные изменения в результате сорбции мышьяка поверхностью брусита. Основными характеристическими линиями для соединений As (III) и As (V) являются 855 см^{-1} и 875 см^{-1} [23], соответственно, которые и проявляются на полученных

ИК-спектрах (рис. 3). Вероятно также образование аквакомплексных соединений арсенитов и арсенатов магния в процессе сорбции мышьяка на брусите.

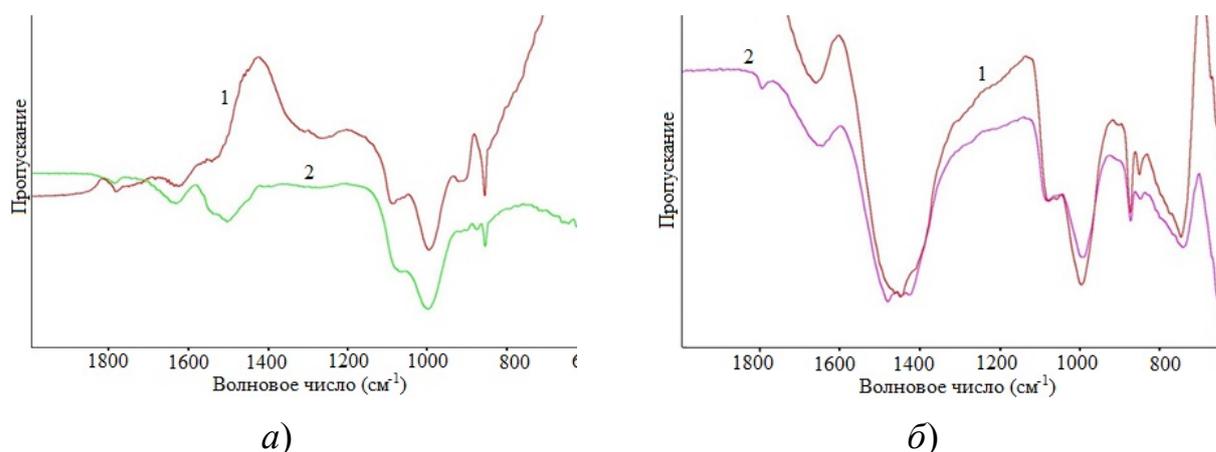


Рис. 3. Дифференциальные ИК-спектры сорбированных арсенитов (1), арсенатов (2) на природном (а) и модифицированном брусите (б)

Результаты исследований по десорбции As показали, что удаление адсорбированных ионов мышьяка происходит только при обработке сорбента кислотой или щелочью, что позволяет также предположить установление прочных химических связей между сорбентом и сорбируемым токсикантом. Необходимо отметить, что арсенаты магния относятся к классу труднорастворимых соединений [5]. В течение года изучалась стабильность осадков. Содержание мышьяка в контрольных пробах не превышало санитарных норм.

Заключение

Таким образом, механизм взаимодействия брусита с соединениями мышьяка, сводится к целому комплексу процессов: электростатическое взаимодействие; ионный обмен; химическое взаимодействие ионов мышьяка с поверхностью брусита, с образованием труднорастворимых соединений. Доказана стабильность полученных осадков, что дает возможность их безопасного захоронения. Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности использования брусита в технологиях обезвреживания мышьяксодержащих вод, что имеет большое значение в повышении природоохранной деятельности предприятий горного производства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии. – М.: Наука, 1993. – 208 с.
2. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.
3. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн., кн. 3: Редкие р-элементы. – М.: Недра, 1996. – 352 с.

4. Чуянов Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод: учебное пособие. – Екатеринбург: УГГТА, 1998. – 246 с
5. Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 240 с.
6. Туманова И.В., Годымчук А.Ю. Новые тенденции в процессах очистки питьевой воды с использованием природных минералов // Проблемы геологии и освоения недр: Сборник научных трудов XII международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященных 100-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири и 90-летию создания Сибгеолкома в России. – Томск. – 2008. – С. 786–790.
7. Богдевич О.П., Измайлова Д.Н., Болотин О.А. Использование модифицированных сорбентов для удаления трех и пентавалентных ионов мышьяка из водных растворов // Buletinul Institutului de Geofizica si Geologie al ASM. – 2006. – № 1. – P. 118–126.
8. Ona-Nguema G., Morin G., Juillot F., Calas G, Brown G.E. EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite // Environmental science and technology. – 2005. – Vol. 39. – P. 9147–9155.
9. Misaelides P., Nikashina V.A., Godelitsas A., Gembitskii P.A., Kats E.M. Sorption of As(V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 1998. – Vol. 227. – № 1–2. – P. 183–186.
10. Ficek K.J. Remove heavy metals with greensand/permanganate // Water Technology. – 1996. – Vol. 19. – № 4. – P. 84 – 88.
11. Subramanian K.S., Viraraghavan T., Phommavong T., Tanjore S. Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water // Water quality research journal of Canada. – 1997. – Vol. 32. – № 3. – P. 551–561.
12. Manning B.A., Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral–water interface // Environmental Science and Technology. – 1997. – Vol. 31. – № 7. –P. 2005 – 2011.
13. Manning B.A., S. Goldberg. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils // Soil Science. – 1997. – Vol. 162. – № 12. – P. 886–895.
14. Ongley L.K., Armienta M.A., Heggeman K., Lathrop A.S., Mango H. Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico – a potential low cost low-tech remediation system // Exploration, Environment, Analysis. – 2001. – Vol. 1. – № 1. – P. 23–31.
15. Goldberg, S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals // Soil Science Society of America Journal. – 2002. – Vol. 66. –P. 413–421.
16. Saada A., Breeze D., Crouzet C., Cornu S., Baranger P. Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes: role of humic acid nitrogen groups // Chemosphere. – 2003. – Vol. 51. – № 8. – P. 757–763.
17. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Коваленко К.А. Минеральный сорбент для извлечения мышьяка из водных сред // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения-2008» – Владивосток: Издательство Тихоокеанская академия наук экология и безопасности жизнедеятельности. – 2008. – С. 243–245.
18. Методические рекомендации № 15. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Разраб. И.А. Клименко и др. – М.: ВИМС, 1981. – 35 с.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. // М.: Химия. – 1988. – 464 с.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир. – 1984. – 306 с.
21. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клюни [и др.] ; ред. Г. Парфит, К. Рочестер : пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.

22. Коваленко К.А. Влияние состава водных сред на сорбционное извлечение мышьяка // Сборник трудов молодых ученых «Горняцкая смена – 2013». – Новосибирск: ИГД СО РАН. – 2013. – Т. 3. – С. 193 – 196.

23. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

© К. А. Коваленко, 2019