3. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОРОДА

DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-243-247

ИЗВЛЕЧЕНИЕ As, Sb, Zn И Cu ПРИРОДНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГЕЙЛАНДИТАМИ ИЗ КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ДРЕНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Абросимова Н.А., Саева О.П., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Еделев А.В., Корнеева Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, AbrosimovaNA@ipgg.sbras.ru

АННОТАЦИЯ: в работе приведены результаты статических экспериментов по извлечению As, Sb, Zn, Cu из реальных кислых и щелочных дренажных растворов при помощи цеолитов. В исследовании применялся природный и модифицированный MnO_2 гейландит $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \times \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5$. Было установлено, что модифицированный цеолит эффективен для очистки вод от As и Sb, но необходимо учитывать возможность высвобождения Mn в раствор после взаимодействия с кислым дренажом. Для сорбции Zn из кислых дренажных растворов модифицированный цеолит не подходит. Оба образца гейландита эффективно удаляют мышьяк из кислого раствора в отличие от щелочного. Возможно это связано с присутствием в кислом дренаже большого количества железа и алюминия, которые при нейтрализации образуют гидроксиды, способствуя дополнительной сорбции элементов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Отходы горно-обогатительных комбинатов, складированные в хвостохранилища, негативно влияют на систему «водоем – почва – растительный и животный мир – человек», поэтому в настоящее время активно ведутся исследования по нейтрализации экологических последствий и рекультивации нарушенных территорий. Для очистки дренажных вод от металлов и металлоидов применяют различные методы: ионный обмен [4], электрохимические методы [6], мембранные технологии [3], осаждение [7].

Сорбционное извлечение металлов из дренажных растворов получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Правильно подобранные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций [4]. Кроме экологической чистоты природные сорбенты (растительные отходы, уголь и цеолит) имеют экономическую выгоду. В мировой практике встречается использование природных минералов, как сорбентов для очистки вод, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо химически и физически модифицировать [2]. В результате модифицирования получают сорбенты с отличной от исходного минерала природой поверхности, сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и искусственных сорбентов. Несмотря на частое практическое использование сорбционных ме-

тодов в очистке дренажных растворов, в этой области существует ряд проблем. К наиболее существенным относятся: недостаточная сорбционная емкость используемых материалов, отсутствие надежных, дешевых, экологических методов регенерации сорбентов и способов дальнейшей утилизации тяжелых металлов [2, 5]. Ранее проводились исследования с использованием модифицированного и природного цеолита для очистки кислых и нейтральных растворов. В литературе встречаются следующие преобразования цеолитов для увеличения эффективности извлечения металлов и металлоидов: модификация железом, модификация поверхности поверхностно-активными веществами.

Целью этой работы было сравнение эффективности извлечения As, Sb, Cu и Zn из дренажных растворов модифицированным оксидом марганца высококремнистым цеолитом и его природным аналогом. Было проанализировано влияние pH и начальной концентрации элементов на адсорбционную способность цеолита. В статье приводятся результаты серии статических экспериментов по очистке субщелочных и кислых дренажных растворов из гидроотвала и хвостохранилища отходов золотодобывающей промышленности, расположенных в поселке Комсомольск Кемеровской области.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Природный цеолит-гейландит использованный в экспериментах добывается на месторож-

дении в Западной Сибири (ООО Сибирь-Цео). Перед экспериментами была выделена фракция 0.5-0.25 мм гейландита, промыта дистиллированной водой и высушена при комнатной температуре.

Модификация цеолита происходила по следующей схеме [5]: к 50 мл 2.5M $MnCl_2$ добавили 0.5 мл 10M NaOH и на магнитной мешалке в полученный раствор внесли 50 гр цеолита. Полученную смесь нагревали 5 часов при 150 °С, и затем 3 часа при 500 °С. Модифицированный цеолит был промыт 3 раз дистиллированной водой и высушен при комнатной температуре. Фотографии природного цеолита и его модифицированного аналога приведены на рисунке 1.

Рис. 1. Фотографии природного (а) и модифицированного (б) цеолита, использованных в экспериментах.

Элементный состав цеолита был исследован методом ИСП-МС в аналитическом центре «Плазма» (г. Томск) на масс-спектрометре ELAN DRC-E фирмы «PerkinElmer Instruments LLS» (Свидетельство аттестации, 2010) и методом РФА (аналитик Ю.П. Колмогоров).

Для локализации мест на поверхности сорбентов, концентрирующих металлы и металлоиды и для изучения морфологии цеолита, был использован электронный сканирующий микроскоп (SEM LEO 1430 VP) с энергодисперсионной приставкой (EDS (Oxford spectrometer)).

Определение фазового состава цеолита проводилось рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН 4 с монохроматическим $CuK\alpha$ излучением (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик к.г.-м.н. Н.А. Пальчик).

Пробы природного и модифицированного цеолита до и после экспериментов были исследованы при помощи метода ИК-спектроскопии с целью выявления функциональных групп, участвующих в сорбции рассматриваемых элементов. ИК спектры регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в области волновых чисел от 400 до 4000 cm^{-1} с таб-

леткой спектрально чистого KBr в канале сравнения. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Также ИК спектры записывались в диапазоне от 370 до 4000 cm^{-1} на Фурье-спектрометре VERTEX 70 FT-IR фирмы Брукер в режиме поглощения со спектральным разрешением 2 cm^{-1} . Для обработки спектров использовался программный пакет OPUS (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик к.г.-м.н. Т.Н. Мороз).

Для изучения сорбционных и ионообменных свойств цеолитов были проведены статические эксперименты: навески цеолита массой (в граммах) 5, 1.6, 1, 0.4, 0.1, 0.04 заливались 20 мл раствора (табл. 1), перемешивались и через 48ч фильтровались через мембранный фильтр 0.45 мкм. 10 мл пробы были отданы на определение содержаний As, Sb, Cu, Zn методом ААС на спектрометре SOLAAR, серия М6 (Исследовательский центр ИГМ СО РАН, аналитик Н.В. Андросова). Другая часть пробы использовалась для измерения pH.

Таблица 1. Начальные физико-химические параметры и концентрации (мг/л) некоторых элементов в дренажных растворах

	КОМ	БЕР	ПДК
pH	8.1	2.5	
Eh [mV]	400	734	
As	0.22	0.60	0.01
Sb	0.75	0.0058	0.005
Zn	0.053	9.0	1
Cu	0.0093	1.9	1

Примечание: КОМ – Комсомольский гидроотвал; БЕР – водоем на Берикульских отвалах, пос. Комсомольск, Кемеровская область; ПДК согласно нормативному документу [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По составу использованный цеолит относится к подсемейству высококремниевых цеолитов. ИК спектры природного и модифицированного цеолитов приведены на рисунках 2 и 3.

Наблюдаемые полосы поглощения в ИК спектре цеолита относятся к внутренним колебаниям Si-O-Si, Si-O-Al связей в SiO_4 AlO_4 тетраэдрах и характеризуют цеолит гейландит. Зарегистрирована интенсивная полоса антисимметричного валентного колебания Si-O-Si около 1058 cm^{-1} с плечами ~ 1140 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} . Точное положение этой полосы зависит от соотношения nSi/nAl в кристаллическом каркасе.

Также зафиксированы полоса симметричного валентного колебания $\sim 794 \text{ см}^{-1}$ Si-O (Si, Al=T), двойных 4-х и 6-ти звенных колец $\sim 722, 605 \text{ см}^{-1}$ и деформационное колебание T-O связи $\sim 470 \text{ см}^{-1}$.

Рис. 2. ИК спектры цеолитов в диапазоне 400–3800 см^{-1} . Цеолит (Ц, 1), модифицированный цеолит (МЦ, 2).

Полоса 3421 см^{-1} в области валентных колебаний OH связей относится к слабосвязанным молекулам воды в каркасе цеолита. ИК спектр модифицированного цеолита практически неизменен, в спектре модифицированного образца наблюдается сдвиг полосы валентного колебания Si-O связи от 1058 до 1066 см^{-1} (рис. 3а) и сдвиг до 3446 см^{-1} и уширение полосы валентных колебаний $(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$ связей (рис. 3б).

ИК спектр цеолита после прохождения раствора практически не меняется, что говорит о сохранении ближнего порядка в структуре цеолита, за исключением спектра в области валентных колебаний OH связей, что обусловлено перераспределением связей $(\text{H}_2\text{O})\text{Me}(\text{H}_2\text{O})$ в каркасе цеолита.

Рис. 3. Фрагменты ИК спектров цеолита в области валентных колебаний: (а) OH групп: Ц (1), МЦ (2); (б) Si, Al-O групп: Ц (1), МЦ (2).

При взаимодействии цеолита с щелочным раствором с исходным $\text{pH}=8.1$ и содержаниями

As 0.22 мг/л , Sb 0.75 происходит понижение значения pH до слабокислых значений. Для модифицированного цеолита заметные изменения в значениях pH начинаются при соотношении вода порода = 50, для природного цеолита при соотношении В:П=20. Для очистки Комсомольского раствора от As и Sb модифицированный цеолит более эффективен (рис. 4). Природный цеолит также показал хороший результат и сорбировал 39% As и 76 % Sb из раствора при соотношении В:П=4. 93%-As и 53% - Sb было сорбировано модифицированным цеолитом и 27% - As и 29% - Sb было сорбировано его природным аналогом соответственно при соотношении В:П=20.

Рис. 4. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению As и Sb из дренажного раствора «КОМ» модифицированным/природным цеолитом.

Статический эксперимент по взаимодействию кислого Берикульского раствора с природным и модифицированным цеолитом проводился при тех же условиях, что и эксперимент с Комсомольским раствором. Модифицированный и природный гейландит повысил pH кислого дренажного раствора (БЕР) с 2.5 до 4.5 при соотношении (В:П)=4:1.

Модифицированный цеолит оказался неэффективен для очистки Берикульского раствора от Zn сорбировав только 8% при минимальном соотношении В:П. Содержание Cu в

растворе значительно уменьшилось в сравнении с первоначальным раствором только при соотношении вода:порода=12.5. Однако модифицированный цеолит сорбировал As до уровня ниже предела обнаружения (0.001 мг/л) при соотношении В:П=20, тогда как природный цеолит сорбировал 82 % при данном соотношении В:П (рис. 5).

Рис. 5. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента по осаждению металлов и As из дренажного раствора «БЕР» модифицированным/природным цеолитом.

4. ВЫВОДЫ

Модифицированный MnO_2 цеолит возможно использовать для очистки дренажных вод от As (как для щелочных, так и для кислых раство-

ров), Sb, Cu, но нужно учитывать возможность высвобождения Mn (3 класс опасности) в раствор. Оптимальными соотношениями «вода:порода» для модифицированного и природного цеолита является диапазон значений 20-50. Поскольку при таких соотношениях достигаются значительные проценты осаждения элементов. Также максимальные содержания металлов и металлоидов для природного цеолита составили 12 мкг As, 6.5 мкг/г – Sb, 60 мкг Cu, 280 мкг Zn на г материала. Для модифицированного: As – 28 мкг/г, Sb – 17 мкг/г, Cu – 20 мкг/г, Zn – 40 мкг/г. Таким образом для очистки дренажей от металлов стоит выбирать природный минерал, а для извлечения металлоидов из раствора – модифицированный.

В кислом растворе сорбция мышьяка происходит лучше и для природного и для модифицированного цеолита в отличие от щелочного раствора. Возможно это связано с реакцией нейтрализации и образованием гидроксида железа способного сорбировать элементы из раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
2. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
3. Al-Zoubi H., Rieger A., Steinberger P., Pelz W., Haseneder, R., Härtel G. Optimization study for treatment of acid mine drainage using membrane technology // Separation Science and Technology – V. 45(14). - 2010. – P. 2004-2016.
4. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // Water research – V. 33(11). – 1999. – P. 2469-2479.
5. Camacho L.M., Ramona R.P., and S. Deng. Arsenic removal from groundwater by MnO_2 -modified natural clinoptilolite zeolite // Journal of hazardous materials – V.189.1. – 2011. – P. 286-293.
6. Saeva O.P., Yurkevich N.V., Kabannik V.G. The electrochemical remediation of acid drainage. In Water-Rock Interaction: Proceedings of the 13th International Conference on Water-Rock Interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16-20 August 2010. London: CRC Press.
7. Yurkevich N.V., Saeva O.P., Pal'chik, N.A. Arsenic mobility in two mine tailings drainage systems and its removal from solution by natural geochemical barriers // Applied geochemistry – V 27(11). – 2012. – P. 2260-2270.

EXTRACTION OF AS, SB, ZN AND CU BY NATURAL AND MODIFIED HEULANDITE FROM ACIDIC AND ALKALINE DRAINAGE SOLUTIONS

Abrosimova N.A., Saeva O.P., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Edelev A.V., Korneeva T.V.

Federal State Budgetary Scientific Institution Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, AbrosimovaNA@ipgg.sbras.ru

ABSTRACT: The results of batch experiments on the extraction of As, Sb, Zn and Cu from natural acidic and alkaline drainage solutions using zeolites are given in the work. In the investigation natural and modified MnO_2 heulandite $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \times \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5$ was used. It was found that the manganese-modified zeolite effectively remove As and Sb from solutions, but it is necessary to take into account the possibility of Mn (class 3 of hazard) releasing into the solution after interaction with acidic drainage. For Zn sorption from acid drainage solutions, the modified zeolite is not suitable. Both zeolites effectively remove arsenic from the acidic solution as opposed to alkaline solution. It is possible that the presence in the acid drainage of a large amount of iron and aluminum, forming hydroxides during neutralization, contributing to additional sorption of the elements.