

ЛИТЕРАТУРА

1. Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Данилевская Л.А., Родионов В.С. Мусковитовые кварциты Карелии – новые промышленный тип слюдяного сырья // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 6. Петрозаводск, 2003. С. 67-78.
2. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 2. Неметаллические полезные ископаемые. Петрозаводск: «Карелия», 2006. 353 с.
3. Отчет о результатах поисковых и оценочных работ по выявлению в районе Чупинской ПОФ маложелезистого чешуйчатого мусковита для производства высокотехнологичных изделий и помола за 2000 – 2001 г.г. / Кравченко А.И., Родионов В.С., Михайлова Т.П. и др. // Северная ПРЭ. пос. Чупа, 2002 г.

СОБЕННОСТИ СОСТАВА И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАТОМИТОВ КАРЕЛО-КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

Кременецкая И.П.¹, Васильева Т.Н.¹, Корытная О.П.¹, Скамницкая Л.С.², Бубнова Т.П.²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

² Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск

Диадомиты Карело-Кольского региона наиболее перспективны для получения высококачественных порошков [1]. В силу своих специфических свойств (высокая пористость, огнеупорность, химическая инертность, кислотоустойчивость, а также слабая термическая и электрическая проводимость, отсутствие ксенобиотиков), представляют интерес в качестве сорбентов для детоксикации природных водных объектов и обработки водных источников, имеющих гидравлическую связь с поверхностными и подземными водами.

Исследованные образцы озерных диадомитов отобраны на территории Карелии (оз. Ряпукс, оз. Подарви) и Мурманской области.

Для удобства изложения материала обозначим пробу диадомита из оз. Ряпукс как Дк, диадомита оз. Подарви – Дп а диадомит Мурманской области – как Дм.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что помимо наличия аморфного кремнезема, который отражает состав и структуру собственно панцирей диадомей, в пробах присутствуют примеси разновидностей полевых шпатов, что видно на примере диадомита из оз. Подарви – рис. 1.

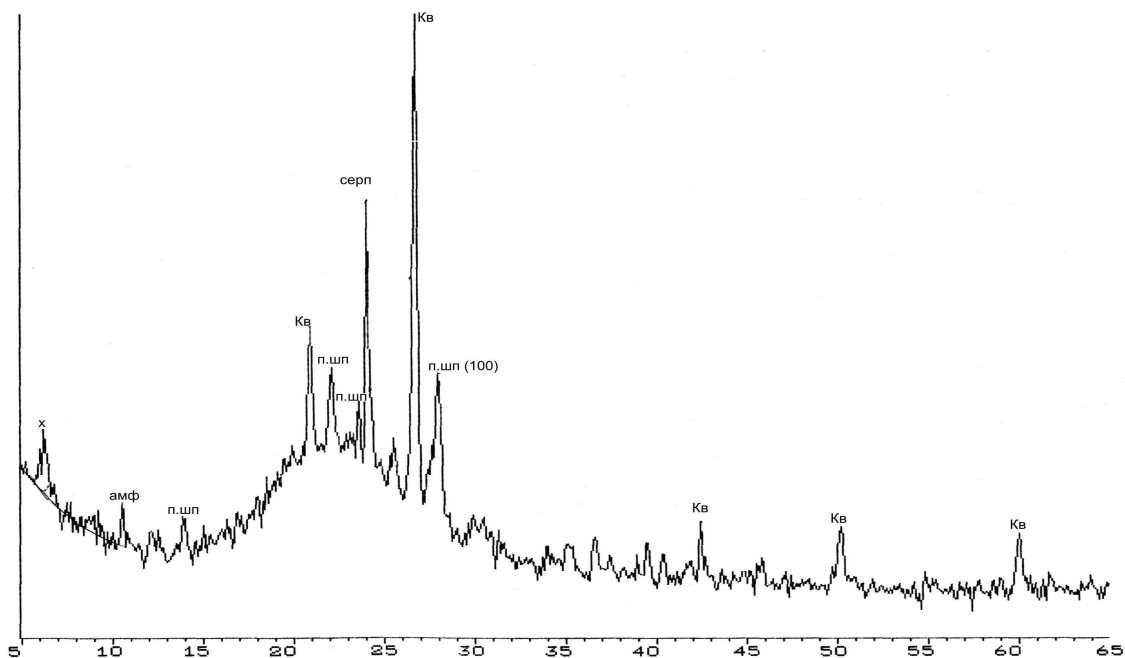


Рис. 1. Минеральный состав высококремнистого донного образования оз. Подарви

По составу породообразующих видов характеристики диатомитов Карелии (рис. 2) аналогичны диатомитам озерных месторождений Кольского полуострова (рис. 3). На микроизображениях, выполненных на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU, видны как неразрушенные панцири диатомовых водорослей, так и их многочисленные обломки.

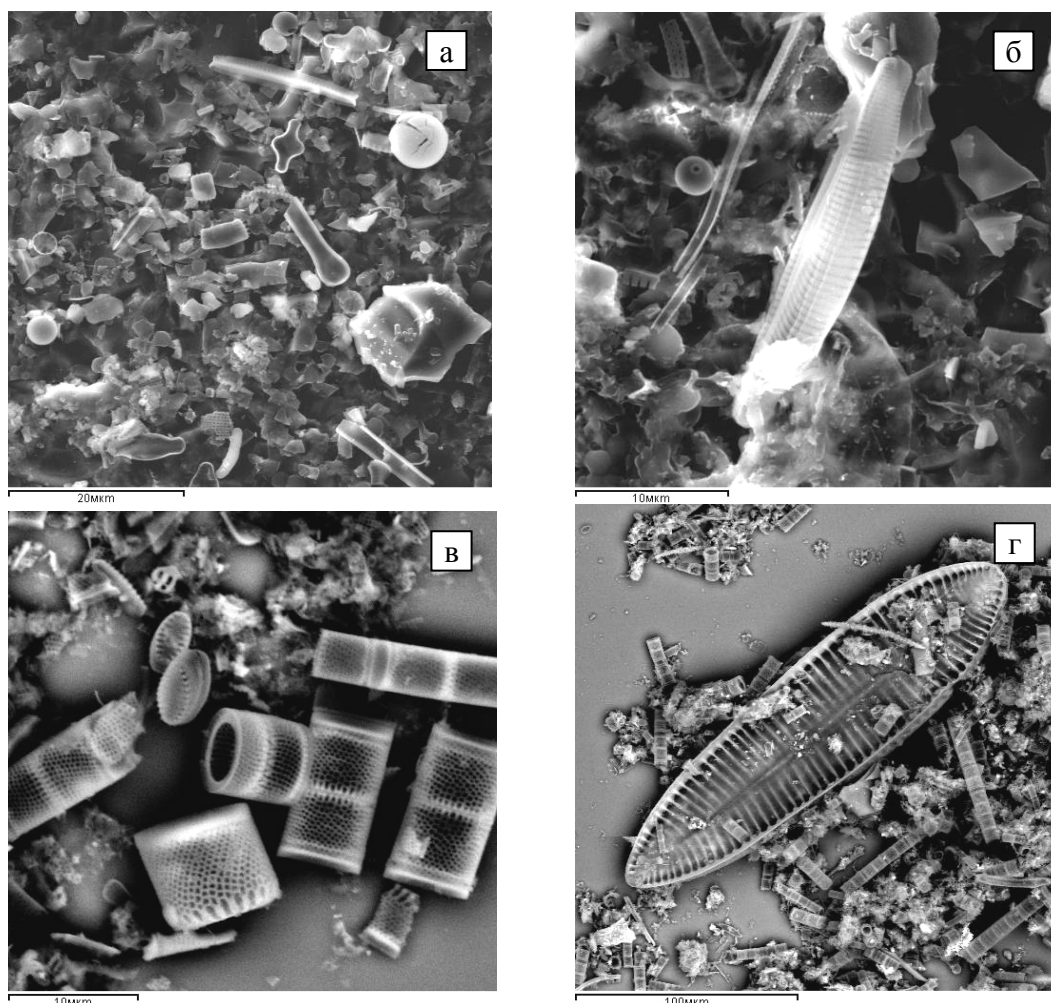


Рис. 2. Микрофотографии образцов диатомитов Карелии: а, б – оз. Ряпукс, в, г – оз. Подарви

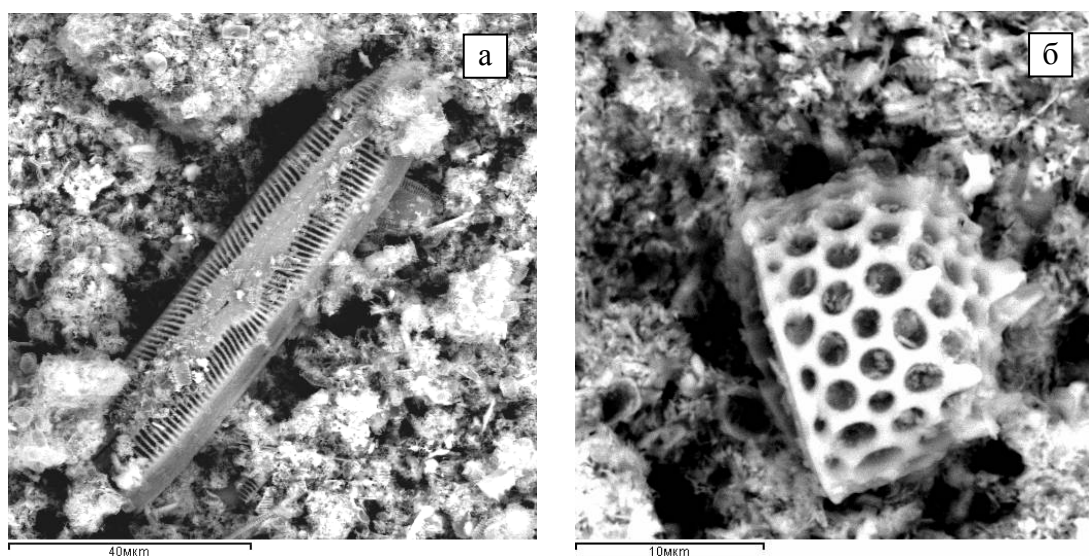


Рис. 3. Микрофотографии образцов диатомитовых проб Кольского полуострова

На микроизображении диатомита оз. Подарви, в отличие от образцов диатомита оз. Ряпукс и Мурманской области, видны преимущественно целые панцири диатомей, которые, как известно,

обладают развитой поверхностью. Диатомиты оз. Подарви представлены, главным образом, планктонными цилиндрическими створками рода *Aulacoseira*, размеры которых не превышают 20 мкм [2, 3]. В качестве сопутствующих форм в незначительном количестве представлены и донные формы и обрастатели, некоторые из них достигают более крупных размеров – до 200 и более микрон (рис. 2 г).

Гранулометрический анализ диатомитовых проб выполнен на анализаторе частиц LS 13 320 методом лазерной дифрактометрии в сочетании с технологией PIDS (регистрация дифференциальной интенсивности поляризованного света). Распределение размеров частиц по определенным классам крупности представлено на рис. 4.

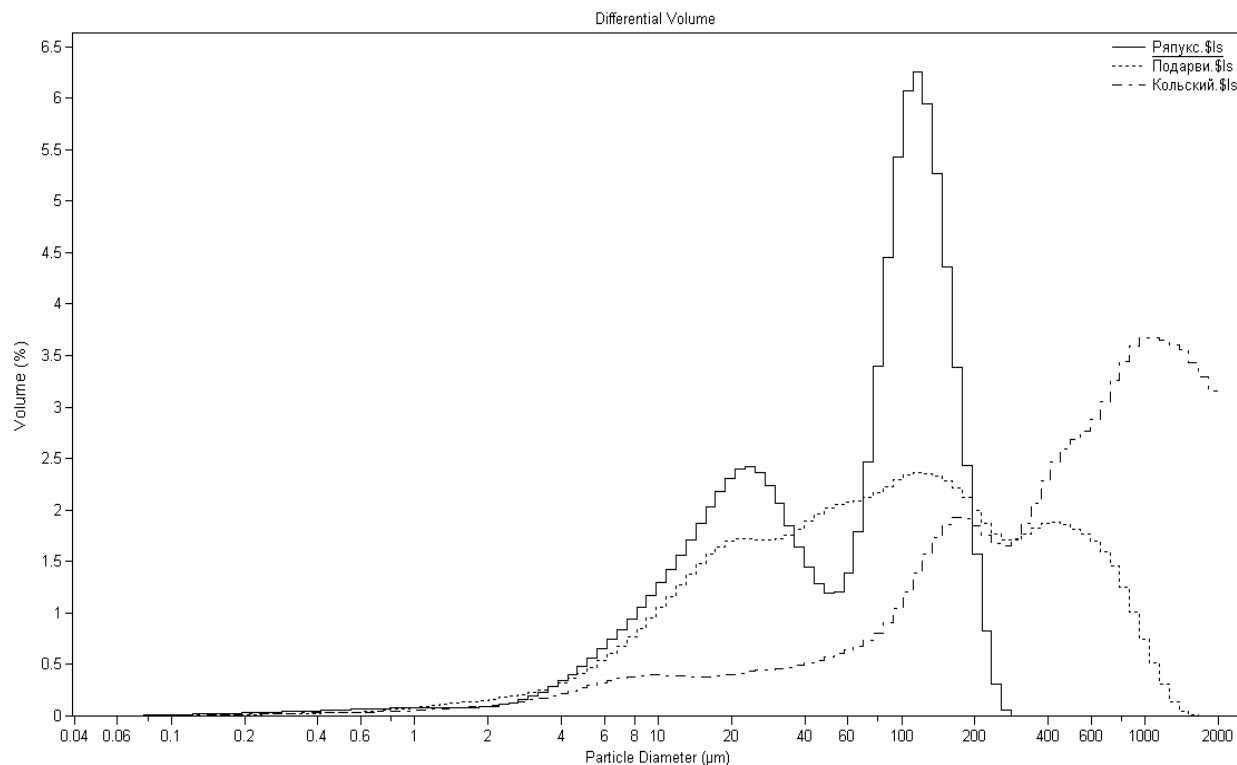


Рис. 4. Гранулометрический состав проб диатомита

Гранулометрический анализ показал наличие нескольких пиков крупности, в пределах которых частицы группируются по размерам: 20, 140-150, 500, 1500 мкм, что подтверждает неоднородность состава породообразующих видов диатомей. Наименьший размер частиц отмечается для пробы оз. Ряпукс – не более 300 мкм.

Кроме того, в образцах отмечаются скопления темного непрозрачного вещества, количество которого существенно больше в образце Дк (рис. 5). Дальнейшие исследования позволили отнести указанную примесь к органическому веществу (ОВ), а именно к гумусовым кислотам.

Исследованные в настоящей работе образцы имеют существенные отличия по количеству примесей ОВ. Если в Дк количество углерода составляет 9.95 мас. %, то в Дм – 0.61%. Столь существенная разница проявляется на кривой ДТА образца Дк наличием интенсивного экзотермического эффекта с максимумом 290°C, который соответствует окислению ОВ, для образца Дп максимум экзотермического эффекта соответствует 280°C. На кривой ДТА образца Дм такой эффект также наблюдается, но интенсивность его незначительна.

Удельная поверхность образцов ($S_{уд}$) отличается несущественно и составляет для Дк 6.86 м²/г, для Дм – 8.75 м²/г. Отметим, что содержание компонентов, удаляемых в результате прокаливания при температуре 1000°C, составляет 21.20% (Дк) и 1.48% (Дм). Значения $S_{уд}$ образцов в пересчете на прокаленный остаток практически одинаковы (8.70 м²/г – Дк, 8.88 м²/г – Дм). Полученные данные подтверждают схожесть характеристик минеральной составляющей образцов диатомитов Карелии и Кольского полуострова.

Помимо исходных необработанных диатомитов исследован образец, полученный из диатомита оз. Подарви (Дп) прокаливанием при температуре 550°C. Удельная поверхность Дп $S_{уд} = 16.88$ м²/г, ппп (1000°C) – 1.89%, содержание углерода С – 0.0017%. Большая по сравнению с Дк удельная поверхность образца скорее всего является следствием различия в видовом составе диатомей и количестве минеральных примесей. Изложенные ниже результаты исследований показали существенную роль ОВ в процессе иммобилизации тяжелых металлов (ТМ) образцами диатомитов.

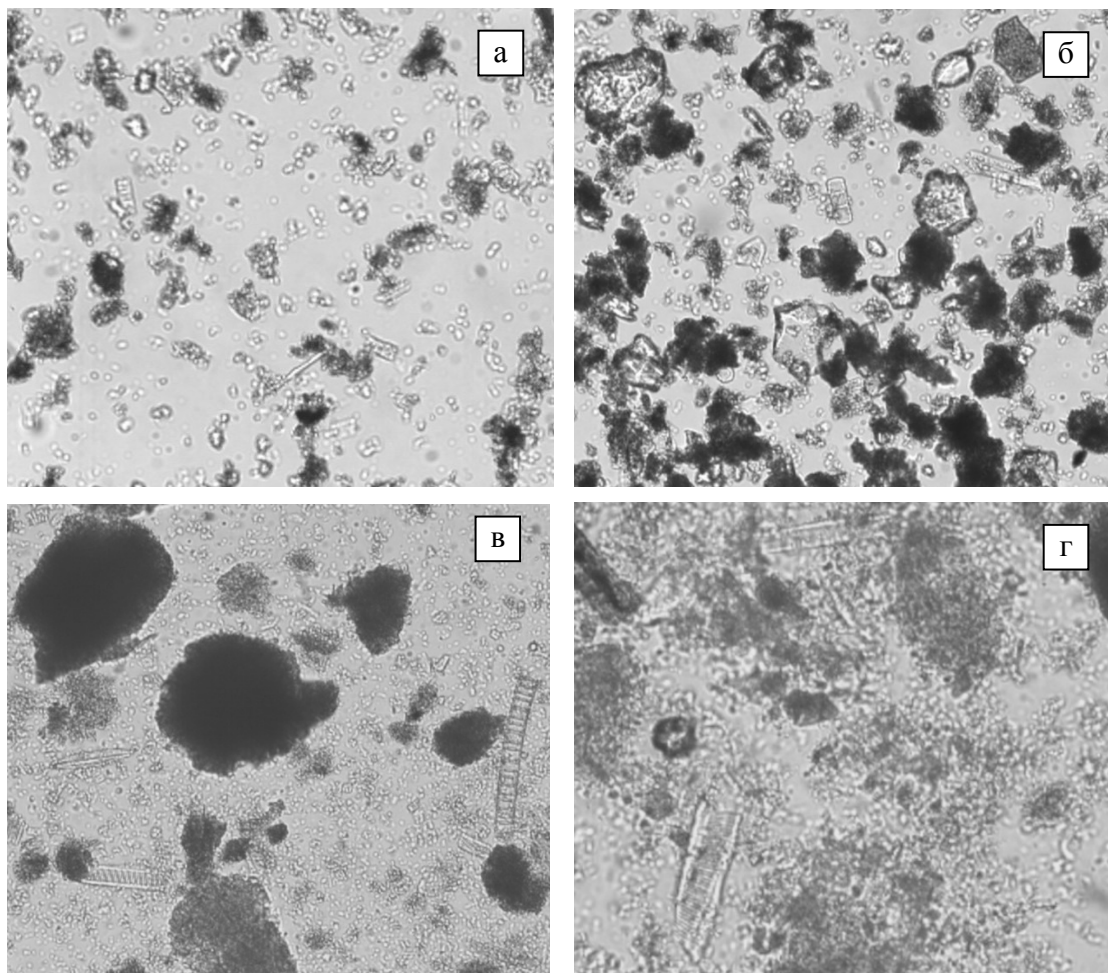


Рис. 5. Микрофотографии образцов диатомита: а, б – оз. Ряпукс, Карелия (ув.х200); в, г – Кольский полуостров (ув.х200)

Экспериментальная часть

Выбор условий проведения экспериментов предполагает обоснование диапазона исходных концентраций, продолжительности взаимодействия, соотношения Т:Ж. Результаты предварительных опытов, которые выполнены с целью уточнения данных параметров, представлены в табл. 1 и 2.

Известно, что равновесие в системах на основе гумусовых веществ и соединений ТМ устанавливается быстро, по одним данным в течение 20 минут [4], по другим – в течение 2–3 часов [5]. В то же время, процессы сорбции с участием активного кремнезема, которые, помимо ионного обмена, могут включать стадию сверхэквивалентной сорбции как результат деполимеризации кремнезема и последующего образования малорастворимых силикатов ТМ, протекают замедленно, равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев [6]. Выполнено сравнение эффективности процесса очистки растворов от никеля при продолжительности опытов 21 день и 2,5 месяца (77 дней) (табл. 1).

Из полученных результатов следует, что увеличение продолжительности взаимодействия свыше 21 дня практически не изменяет характеристики процесса очистки. В большинстве случаев наблюдается даже снижение эффективности, что можно объяснить как случайными факторами, например недостаточной гомогенизацией пробы, так и протеканием вторичных процессов высвобождения первоначально сорбированных ТМ.

Диапазон исходных концентраций 0,5–10 мг/л выбран исходя из следующих соображений. В техногенно загрязненных природных водных объектах концентрации ТМ могут достигать 0,5 мг/л. В то же время, сточные воды предприятий, например, цветной металлургии, содержат 25–30 мг/л ТМ. Ввиду небольшого количества материала в пробах диатомитов максимальную концентрацию ТМ ограничили значением 10 мг/л.

Рассмотрим результаты исследования зависимости эффективности процесса очистки от количества вносимого сорбента, т.е. от соотношения Т:Ж. Прежде всего, следует отметить, что показатели очистки раствора сульфата меди выше по сравнению с раствором сульфата никеля (табл. 1, 2). Степень очистки растворов от никеля не превышает 80%, в то время как для растворов сульфата меди этот показатель достигает 95%. Серии опытов с разными ТМ особенно заметно отличаются в наиболее "жестких" условиях проведения процесса – при высокой концентрации ТМ (10 мг/л) и низком значении Т:Ж. (0,1 г/л), когда такие показатели, как сорбционная емкость и степень очистки, в 2–3 раза выше для растворов CuSO_4 по сравнению с растворами

NiSO₄. При концентрации ТМ 0.5–1 мг/л и Т:Ж 1–2 г/л значения сорбционной емкости, выраженные в мкмоль на грамм диатомита, отличаются незначительно. В то же время значения остаточных концентраций никеля, полученные в указанных условиях, в несколько раз превышают остаточные концентрации меди.

Таблица 1. Результаты экспериментов по взаимодействию диатомитов (образец Дк) с растворами сульфата никеля

Продолж. взаимодей., сут.	C _{исх}		Т:Ж, г/л	C _к		pH _с	А		Е, %
	мг/л	мкмоль/л		мг/л	мкмоль/л		мг/г	мкмоль/г	
21	10.0	170	0.1	10.00	170	5.7	0.00	0.00	0
			1	8.25	141	5.5	1.75	29.00	17
			2	7.70	131	5.4	1.15	19.50	23
	1.0	17	0.1	0.85	14	6.0	1.5	30.00	15
			1	0.35	6.0	5.8	0.65	11.00	65
			2	0.24	4.0	5.7	0.38	6.50	76
	0.5	8.5	0.1	0.39	6.6	5.7	1.1	19	22
			1	0.15	2.6	5.7	0.35	5.90	70
			2	0.10	1.7	5.8	0.2	3.40	80
77	10.0	170	0.1	9.90	169	5.8	1.00	10.00	1
			1	9.50	162	5.2	0.50	8.00	5
			2	7.9	134	5.1	1.05	18	21
	1.0	17	0.1	0.82	14	5.8	1.80	30.00	18
			1	0.58	9.9	5.4	0.42	7.10	42
			2	0.45	7.7	5.3	0.27	4.65	55

Таблица 2. Результаты экспериментов по взаимодействию диатомитов (образец Дк), с растворами сульфата меди, продолжительность взаимодействия 21 день

C _{исх}		Т:Ж, г/л	C _к		pH _с	А		Е, %
мг/л	мкмоль/л		мг/л	мкмоль/л		мг/г	мкмоль/г	
10.0	157	0.1	8.9	140	5.1	11	170	11
		1	6.09	96	4.9	3.9	61	40
		2	3.3	52	4.9	3.35	52.5	67
1.0	15.7	0.1	0.56	8.8	5.6	4.4	69	44
		1	0.049	0.8	5.8	0.95	14.9	95
		2	0.056	0.9	5.9	0.472	7.57	94
0.5	7.8	0.1	0.16	2.5	5.8	3.4	53	68
		1	0.03	0.5	5.9	0.44	7.3	94
		2	0.027	0.4	6.0	0.47	3.7	95

Увеличение отношения Т:Ж позволило снизить остаточные концентрации никеля и тем самым повысить степень очистки растворов NiSO₄ (табл. 3). Для растворов CuSO₄ такого эффекта не наблюдается, значения остаточных концентраций меди незначительно, в пределах погрешности анализа растворов, изменяются по мере увеличения расхода диатомита. Интересен тот факт, что в аналогичных условиях опытов величина сорбции ТМ практически одинакова для меди и никеля, что свидетельствует об идентичности механизма их иммобилизации диатомитом.

Таблица 3. Влияние отношения Т:Ж на эффективность очистки сульфатных растворов меди и никеля образцом Дк

Продолж. взаимодей., сут.	Т:Ж, г/л	NiSO ₄ , C _{исх} = 0.5 мг/л			CuSO ₄ , C _{исх} = 0.5 мг/л		
		pH	C _к , мг/л	А, мкмоль/г	pH	C _к , мг/л	А, мкмоль/г
7	2	6.0	0.095	3.44	6.1	0.051	3.53
	4	6.2	0.062	1.86	6.2	0.030	1.85
	6	6.2	0.053	1.27	6.2	0.034	1.22
	10	6.1	0.040	0.78	6.2	0.027	0.74
	20	6.0	0.050	0.38	6.1	0.029	0.37
30	2	5.8	0.100	3.41	5.9	0.034	3.66
	4	5.9	0.079	1.79	6.0	0.043	1.80
	6	5.9	0.050	1.28	5.9	0.035	1.22
	10	5.9	0.053	0.76	5.9	0.031	0.74
	20	6.0	0.042	0.39	6.0	0.032	0.37

Оптимальный диапазон значений pH для гидробиоценозов установлен в пределах 6.5–8.5 [7]. Характеристики растворов после взаимодействия с Дк не соответствуют нормам для рыбохозяйственных

водоемов не только по pH, остаточные концентрации ТМ также превышают ПДК_{рбх}. Добавление щелочного компонента – оксида магния – позволяет повысить pH образующейся системы, однако при этом степень очистки воды образцом Дк практически не изменяется (рис. 6, 7). Значения остаточных концентраций в опытах с продолжительностью взаимодействия 1 месяц остаются в пределах 20–60 мкг/л. Незакономерное изменение во времени концентрации ТМ в растворе после очистки свидетельствует о протекании нескольких параллельных процессов, влияющих на осаждение ТМ.

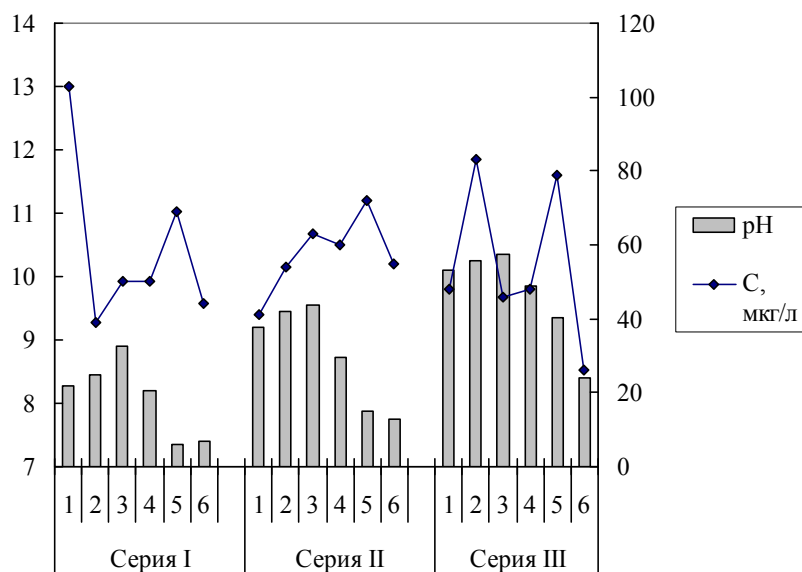


Рис. 6. Взаимодействие диатомита Дк с раствором NiSO_4 в присутствии добавки MgO . Концентрация $C_{\text{Ni исх}} = 0.5$ мг/л, $m_{\text{Дк}} = 2$ г/л, m_{MgO} в сериях I, II и III – 10, 20 и 100 мг/л, продолжительность взаимодействия 1 ч (1), 6 ч (2), 24 ч (3), 48 ч (4), 7 сут. (5) и 1 мес. (6)

Закономерности сорбции ТМ образцами диатомитов, содержащих примеси ОВ (Дк) и свободных от них (Дм и Дп), имеют существенные отличия. В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить эффективность процесса извлечения ТМ образцами диатомитов. Остаточные концентрации ТМ после взаимодействия с Дк в несколько раз меньше по сравнению с результатами аналогичных опытов с использованием Дм и Дп, причем осаждение ТМ образцами Дк по сравнению с другими диатомитами протекает в более кислой среде.

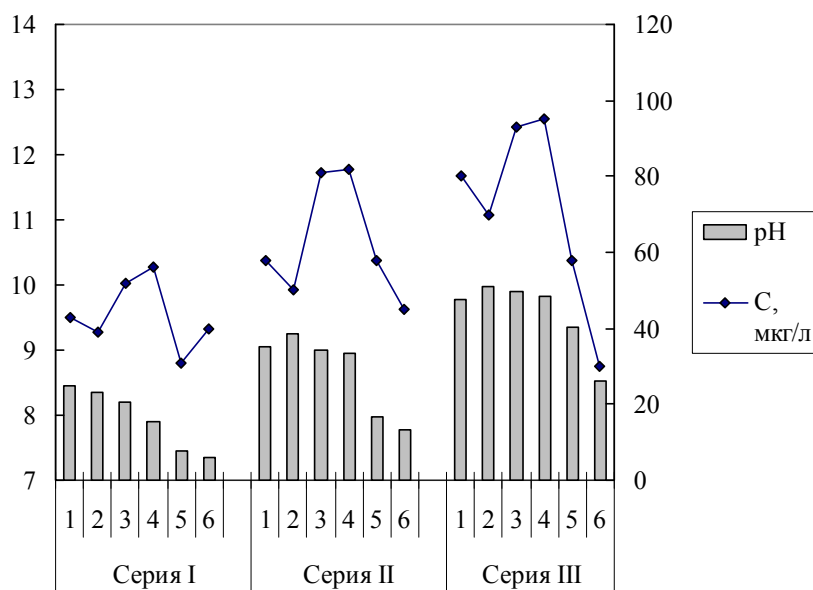


Рис. 7. Взаимодействие диатомита Дк с раствором NiSO_4 в присутствии добавки MgO . Концентрация $C_{\text{Ni исх}} = 0.5$ мг/л, $m_{\text{Дк}} = 2$ г/л, m_{MgO} в сериях I, II и III – 10, 20 и 100 мг/л, продолжительность взаимодействия 1 ч (1), 6 ч (2), 24 ч (3), 48 ч (4), 7 сут. (5) и 1 мес. (6)

Таблица 4. Извлечение меди и никеля из сульфатных растворов различными образцами диатомитов

Исходный раствор	$C_{исх}$, мг/л	Образец диатомита	pH	C_k , мкг/л	A , мкмоль/г
$NiSO_4$	0.4	Дк	5.7	55	5.9
		Дм	6.7	240	2.7
		Дп	6.2	260	2.4
$CuSO_4$	0.4	Дм	6.5	134	4.2
	0.5	Дк	5.9	30	7.4

"Изотермы" сорбции никеля образцами Дк, Дм и Дп также демонстрируют отличие механизма взаимодействия различных видов диатомитов с растворами ТМ (рис. 8). Слово "изотермы" мы употребили в кавычках, поскольку полученные данные не отражают термодинамически равновесное состояние систем. Как показано выше, величина сорбции ТМ образцом Дк зависит от условий проведения эксперимента, а именно от соотношения Т:Ж., поскольку увеличение количества диатомита, вносимого в растворы ТМ (концентрация 0.5 мг/л) в диапазоне 4–20 г/л не влияет на равновесную концентрацию. Для сравнения образцов диатомитов "изотермы" получены в одинаковых условиях при Т:Ж = 1 г/л, концентрации никеля в исходных растворах 0.4–10 мг/л.

Величины сорбции никеля образцами диатомитов, свободных от ОВ, являются близкими и составляют 0.5–0.7 мг/г при концентрациях 7–9 мг/л. Сорбционная способность диатомита с включением ОВ в 2–4 раза больше. Содержание ОВ в образце Дк составляет приблизительно 20%, следовательно, в условиях равновесия с раствором с концентрацией около 7 мг/л сорбция никеля по данным рис. 5 в пересчете на ОВ составляет ориентировочно 10 мг/г.

На рис. 9 приведены данные по сорбции меди образцами Дк и Дм, причем отношение Т:Ж во всех опытах с Дм составляло 1 г/л, а в экспериментах с Дк изменялось от 0.1 до 2 г/л. Приближенная оценка показала, что сорбируемость меди органической составляющей образца Дк составляет 15 мг/г.

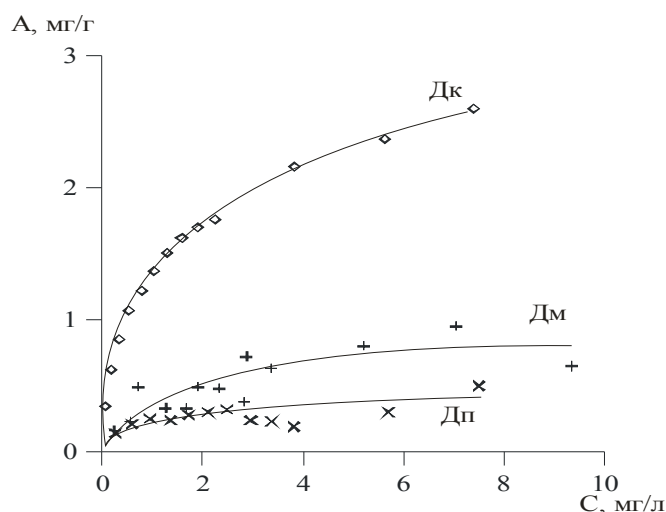


Рис. 8. Зависимость величины сорбции никеля диатомитами от концентрации раствора

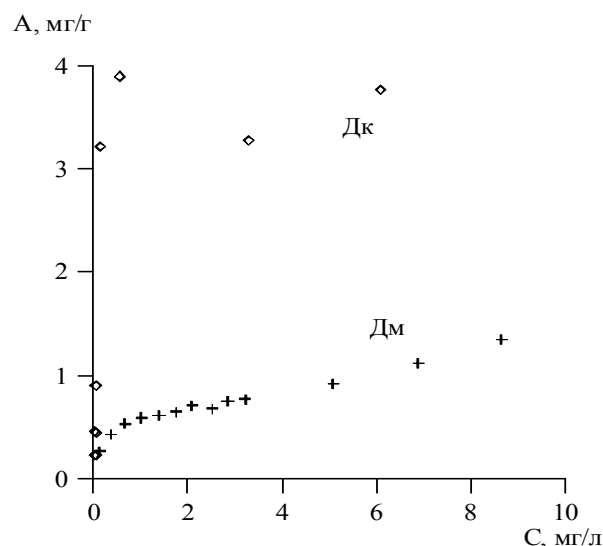


Рис. 9. Зависимость величины сорбции меди диатомитами от концентрации раствора

Обсуждение результатов

Данные по сорбции ТМ диатомитами или близкими к ним по составу материалами относятся преимущественно к системам с высокой концентрацией ТМ. Так, в работе [8, 9] приводятся данные о сорбируемости никеля и меди опал-кristобалитовой породой (опокой) в диапазоне концентраций 15–240 мг/г. При концентрации 15 мг/л, близкой к условиям наших экспериментов, величина сорбции составила 0.5 мг/г, что сопоставимо с результатами, полученными в настоящей работе для диатомитов без примесей ОВ.

Как показали наши исследования, сорбционная способность образца диатомита, содержащего ОВ, в несколько раз превышает величину сорбции ТМ диатомитами без ОВ. Взаимодействию природных ОВ с ТМ посвящены многочисленные исследования. Например, в работе [10] отмечается, что тяжелые металлы аккумулируются гумусовым веществом (в основном гуминовыми кислотами), вследствие чего происходит их детоксикация. Установлено, что действие гуминовых веществ на Cu, Pb, Cr(III) приводит к образованию хелатных соединений и снижению токсичности этих тяжелых металлов. По снижению интенсивности аккумуляции металлы располагаются в следующий ряд: Cu, Cd, Pb, Co, Ni, Zn, Mn.

Результаты настоящей работы коррелируют с представленным выше рядом. Для меди величина сорбции выше, а остаточные концентрации ниже по сравнению с никелем. Сопоставить полученные значения

величин сорбции ТМ органической составляющей диатомита Дк не представляется возможным, поскольку данные о способности гумусовых веществ сорбировать никель нами не обнаружены, а известные из литературных источников значения сорбции меди крайне противоречивы.

Интересен тот факт, что остаточные концентрации ТМ после взаимодействия с Дк сопоставимы с концентрациями ТМ, которые зафиксированы в природной техногенно загрязненной воде в зоне влияния КГМК (г. Мончегорск) [11]. Вероятно, содержание растворенных форм ТМ в водных источниках, испытывающих повышенную техногенную нагрузку, определяются совокупностью процессов трансформации компонентов, образующихся при взаимодействии неорганических соединений ТМ с ОВ.

Из результатов исследования использованных в работе диатомитов следует, что их применение для детоксикации природной воды не приведет к уменьшению содержания ТМ до уровня предельно допустимых концентраций, установленных для рыбохозяйственных водоемов (0.01 мг/л Ni и 0.001 мг/л Cu) [7]. В то же время, диатомиты представляют интерес как материал, предназначенный для регулирования рН очищенных сточных вод либо для предварительного извлечения ТМ из высококонцентрированных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья / Мин-во геол СССР; ВНИИГеолнеруд / Под ред. У.Г. Дистанова, А.С. Филько. М.: Недра, 1990. С 34-48
2. Демидов И.Н., Шелехова Т.С. Диатомиты Карелии. Петрозаводск, 2006. 88 с.
3. Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. Результаты технологических исследований диатомитов Карелии / Обогащение руд. №1. 2008. С. 3-7.
4. Кичигин О.В. Концентрирование ионов металлов орто-амино-азо-орто-окси-комплексобразующими сорбентами и гумусовыми кислотами. Автореферат на соискание ученой степени докт. химич. наук. Воронеж, 2006. 54 с.
5. Будаева А.Д., Золотов Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами // Химия в интересах устойчивого развития, Т.16, 2008. С. 143– 46.
6. Душина А.П., Алесковский В.Б., Алексеева И.П. Взаимодействие силикагеля с ионами меди (II) / Журнал прикладной химии. Т. 45. Вып. 1. 1972. С. 33-37.
7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Введен 28 апреля 1999 г.
8. Лихарева О.Б., Иванов М.Г., Матерн А.И. Повышение сорбционной емкости опоки термическим и химическим модифицированием // Химия в интересах устойчивого развития. Т 16. 2008. С. 415–420.
9. Лихарева О.Б. Изучение сорбции катионов тяжелых металлов на модифицированной опоке / Материалы докладов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» (www.lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2007/23/Chemistry/lihareva_ob.doc.pdf), 2007
10. Холодов В.А., Перминова И.В. Использование гуминовых веществ в нанобиотехнологиях. Сборник учебно-методических материалов Всероссийской школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых "Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы" / под ред. Лебедевой О.Е. Белгород: Политерра, 2008. С. 24-27.
11. Кременецкая И.П., Касиков А.Г., Васильева Т.Н., Корытная О.П. Геохимическая миграция тяжелых металлов в зоне влияния медно-никелевого комбината // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов. Сборник научных статей XV Междунар. науч.-практ. конференции в 2-х т. Т. II. Харьков: УкрГНТЦ «Энергосталь», 2007. С. 338-343.

МИНЕРАЛЬНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СТОКОВ

Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

Сорбционные и, в том числе, ионообменные технологии широко используются для очистки воды и стоков вредных производств гидрометаллургии, в технологиях защиты окружающей среды. Хорошо известно, что их эффективность зависит от многих факторов, главными среди которых являются селективность сорбентов и условия их применения.

Современные комбинированные схемы очистки включают различные операции от предварительной фильтрации с отделением механических примесей, масел до суперочистки с помощью природных и синтетических ионитов (сорбентов). Для этих целей используются как минеральные, так и синтетические сорбенты. Как правило, минеральные сорбенты обладают более низкими сорбционными свойствами, но они