

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (CU, ZN, PB, CD, CO, NI, MN) АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ ГЕЛЯМИ

А.В. Савенко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;  
 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ, геологический факультет, кафедра геохимии*

Ключевые слова: *тяжелые металлы, алюмосиликатные гели, геохимические барьеры*

Создание защитных экранов на основе алюмосиликатных гелей является весьма перспективным технологическим решением проблемы локализации антропогенных загрязнений. Было установлено [1], что алюмосиликатные гели обладают высокой поглотительной способностью в отношении тяжелых металлов. Вместе с тем, методика проведения исследований [1] была недостаточно корректной, поскольку использовавшийся алюмосиликатный гель не отделялся от интермицеллярного раствора, содержащего оксалат- и сульфат-ионы, которые дают труднорастворимые соединения с тяжелыми металлами и способны изменять параметры сорбционного равновесия благодаря явлениям комплексообразования. С целью уточнения имеющейся информации нами было проведено более детальное изучение поглощения тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Ni, Mn) алюмосиликатными гелями в широком диапазоне кислотности растворов.

В процессе эксплуатации алюмосиликатных гелевых экранов происходит достаточно быстрый диффузионный вынос растворенных компонентов в окружающую среду, и в иммобилизации загрязняющих веществ решающую роль играет твердая фаза. Поэтому основное внимание в наших экспериментах было уделено изучению сорбционных свойств чистого алюмосиликатного геля, отмытого от интермицеллярного раствора многократной декантацией дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  с барием. В дополнение к этому были проведены опыты по изучению взаимодействия растворов, содержащих тяжелые металлы, с интермицеллярной жидкостью алюмосиликатного геля.

Использовавшийся в экспериментах алюмосиликатный гель был приготовлен по стандартной методике [1] путем смешения раствора силиката натрия плотностью  $1.19 \text{ г/см}^3$  и комплексного отвердителя, содержащего  $50 \text{ г/л}$  сульфата алюминия и такое же количество щавелевой кислоты. Сорбция тяжелых металлов на отмытом алюмосиликатном геле изучалась в растворах фоновых электролитов  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , концентрации которых составляли соответственно  $0.10$  и  $0.05 \text{ М}$ . Величина pH растворов регулировалась в интервале от  $3.9$  до  $6.5$  добавлением переменных количеств ледяной уксусной кислоты. Содержание воды в геле, определенное высушиванием при  $110^\circ\text{C}$ , составляло  $90\%$ . Весовое отношение гель : раствор в опытах было постоянным и равным  $1 : 50$  или  $1 : 500$  в пересчете на сухое вещество геля. Концентрации тяжелых металлов в исходных растворах изменялись в широких пределах – от  $45$  до  $250 \text{ мкМ}$ . Эксперименты по изучению взаимодействия растворов, содержащих тяжелые металлы, с интермицеллярной жидкостью алюмосиликатного геля проводились следующим образом. К  $50 \text{ мл}$  смеси интермицеллярного раствора с дистиллированной водой добавлялось по  $10 \text{ мл}$  раствора нитратов тяжелых металлов, концентрация каждого из которых составляла примерно  $11 \text{ мМ}$ . Исходная концентрация тяжелых металлов в опытах находилась в пределах от  $1.5$  до  $2.1 \text{ мМ}$ ; доля интермицеллярного раствора изменялась от  $33$  до  $83\%$ . В течение  $7$  дней пробы интенсивно перемешивались, после чего фильтровались через плотный бумажный фильтр “синяя лента”. В фильтрате измерялась величина pH потенциометрическим методом и определялись остаточные концентрации тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом.

Изучение сорбционных свойств чистого алюмосиликатного геля показало, что во всем диапазоне характерных для экспериментов равновесных концентраций тяжелых металлов изотермы сорбции имеют линейный вид:

$$\Gamma_i = K_d [i], \quad (1)$$

где  $\Gamma_i$  – удельная сорбция элемента  $i$ ,  $\text{мкмоль/кг}$ ;  $[i]$  – концентрация элемента  $i$  в равновесном растворе,  $\text{мкМ}$ ;  $K_d$  – коэффициент распределения металлов между раствором и гелем,  $\text{л/кг}$ .

В результате обработки экспериментальных данных по уравнению (1) были получены осредненные значения коэффициентов распределения тяжелых металлов для серий экспериментов с различной кислотностью растворов (табл. 1). Как видно из этой таблицы, параметры сорбционного равновесия для кобальта, никеля и марганца не зависят от кислотно-щелочных условий, тогда как эффективность поглощения меди, цинка, свинца и кадмия увеличивается при снижении кислотности среды в соответствии с линейными уравнениями связи между логарифмом  $K_d$  и величиной pH:

$$\lg K_d = a + b\text{pH}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  – параметры, численные значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Коэффициенты распределения тяжелых металлов ( $K_d$ , л/кг) между раствором и гелем

Металл pH	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn
6.43 ± 0.05	26.7 ± 3.6	5.7 ± 0.3	54.6 ± 2.4	4.9 ± 0.4	4.0 ± 0.7	3.1 ± 0.4	3.2 ± 0.6
4.98 ± 0.01	7.1 ± 1.6	2.0 ± 0.3	11.0 ± 2.6	3.0 ± 0.7	4.4 ± 0.9	2.6 ± 0.5	2.9 ± 1.0
3.92 ± 0.01	2.4 ± 0.4	1.7 ± 0.4	4.4 ± 1.1	1.7 ± 0.8	3.9 ± 1.2	2.3 ± 0.4	3.3 ± 1.2

Таблица 2

Значения параметров и коэффициентов корреляции уравнений связи (2)

Металл	$a$	$b$	$r$
Cu	– 1.220	0.416	0.998
Zn	– 0.673	0.218	0.960
Pb	– 1.086	0.440	0.999
Cd	– 0.449	0.181	0.988

Сорбционная способность алюмосиликатных гелей в отношении изученных элементов сильно различается (табл. 1). Наибольшее поглощение во всем диапазоне pH характерно для свинца. Поглощение меди также довольно значительно, но примерно в два раза менее эффективно. Сорбционное удаление цинка, кадмия, кобальта, никеля и марганца невелико: величины  $K_d$  для этих элементов не превышают 6 л/кг.

Образование труднорастворимых оксалатов и сульфатов тяжелых металлов при взаимодействии с интермицеллярной жидкостью алюмосиликатных гелей может увеличивать эффективность защитных гелевых экранов на первом этапе эксплуатации. Действительно, как показали результаты экспериментов, в смеси, содержащей от 33 до 83 % интермицеллярного раствора, происходило удаление 96.1–98.6 % свинца, 83.8–98.2 % кадмия, 60.9–92.7 % цинка и 23.9–91.1 % марганца. Однако удаление меди, кобальта и никеля в результате осаждения собственных минеральных фаз было незначительным и при содержании 33–83 % интермицеллярного раствора в смеси составляло соответственно 4.5–51.3, 8.6–27.7 и 1.1–4.8 %.

Таким образом, для алюмосиликатных гелевых барьеров в целом характерна довольно высокая эффективность иммобилизации тяжелых металлов. При этом в течение времени диффузионного выноса растворенных солей интермицеллярной жидкости за пределы гелевых экранов важную роль играет образование собственных труднорастворимых соединений тяжелых металлов с оксалат- и сульфат-ионами. Это позволяет увеличивать иммобилизацию загрязнителей путем введения в гелеобразующие смеси растворенных веществ, инертных по отношению к алюмосиликатной фазе, но способных давать труднорастворимые соединения со слабосорбируемыми элементами.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Отмытые от интермицеллярной жидкости алюмосиликатные гели обладают высокой сорбционной способностью в отношении свинца и меди и низкой сорбционной способностью – в отношении цинка, кадмия, кобальта, никеля и марганца.

2. Эффективность сорбционного поглощения меди, цинка, свинца и кадмия увеличивается при снижении кислотности среды в соответствии с линейными уравнениями связи между логарифмом коэффициентов распределения металлов  $K_d$  и величиной pH, тогда как параметры

сорбционного равновесия для кобальта, никеля и марганца не зависят от кислотно-щелочных условий.

3. Образование труднорастворимых соединений свинца, кадмия, цинка и марганца с оксатат- и сульфат-ионами, содержащимися в интермицеллярной жидкости алюмосиликатных гелей, приводит к иммобилизации значительных количеств этих металлов даже при высокой доле дистиллированной воды в смеси. Для меди, кобальта и никеля осаждение собственных минеральных фаз происходит с меньшей эффективностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту № 01-05-64668).*

#### Литература

1. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ (под ред. В.И. Сергеева). М.: Изд-во МГУ, 1992. 168 с.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-20.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-20.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

*© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна*