

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ

Годымчук А.Ю., Решетова А.А.

ГНУ «НИИ высоких напряжений при ТомПУ», г. Томск  
[godim@hvd.tpu.ru](mailto:godim@hvd.tpu.ru) факс: (3822) 41-85-60 тел: (3822) 41-91-01

---

Загрязнение наземных водоемов привело к необходимости использования для питьевых целей подземных вод, характеризующихся высоким содержанием солей тяжелых металлов [1]. В настоящее время одной из острых проблем технологии водоподготовки является разработка эффективных сорбционных способов извлечения растворимых примесей тяжелых металлов.

Существует большой класс природных сорбентов-минералов, которые из-за недостаточной изученности не нашли широкого промышленного применения [2-4]. Между тем, высокие сорбционные свойства, дешевизна и широкая распространенность в природе делают их экономически целесообразным сырьем в технологиях водоподготовки [5,6].

В данной работе для изучения физико-химических, в том числе и сорбционных свойств были выбраны природные кальций-магниевого минералы карбонатных и силикатных пород. Значительное сродство карбонатов и силикатов к катионам тяжелых металлов позволяет рассматривать эти природные минералы в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников.

### Экспериментальная часть

Минералы для исследований подготавливались определенным образом, для чего куски пород подвергались дроблению. Затем отобранная фракция (1-3 мм) каждого минерала отмывалась дистиллированной водой от пылевидной составляющей и высушивалась при температуре 100°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ).

Для характеристики структурных, механических и сорбционных свойств образцов минералов применялся ряд независимых методов исследования. Фазовый состав пород идентифицировался с помощью рентгенофазового анализа, который проводился на ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучением).

Определение микроструктурных характеристик поверхности минералов производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония) (увеличение 200, 1000 и 5000 раз), снабженного рентгеновским микроанализатором LINK, на котором определяли элементный состав поверхностного слоя частиц.

Для оценки механической прочности минералов определялась истираемость. С этой целью образец массой 10 г (фракция 1,0 ÷ 3,0 мм) помещался в сосуд со 100 мл дистиллированной воды и встряхивался (частота колебаний 50 Гц) в течение 10 мин. Затем от минералов, высушенных при 100°C до постоянного веса, отбиралась фракция с размером частиц менее 0,5 мм – истираемость.

Для расчета водопоглощения минералов подготовленные образцы (см. выше) взвешивались, кипятились в дистиллированной воде в течение часа. По прошествии суток образцы вынимались из воды, подсушивались 5 минут для удаления поверхностной влаги и взвешивались.

Твердофазные превращения пород изучались при помощи дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500D (скорость нагрева 10°C/мин, чувствительность записи кривой DTA 1/10) в интервале температур 20°C–1000°C. Предварительный анализ результатов термогравиметрического исследования и литературных данных показал целесообразным проводить обработку минералов прокаливанием образцов в атмосфере воздуха при 500, 600, 700 и 800 °C в течение 2-х часов.

Эксперимент по изучению поглощающих свойств проводили при комнатной температуре. Обменную емкость минералов (N) оценивали по сорбции ионов железа (II) и марганца (II) из сульфатных растворов. К 100 мл модельного раствора добавляли 0,5 г подготовленного измельченного образца и, периодически перемешивая, выдерживали двое суток (время наступления равновесия), после чего отбирали пробу воды. Содержание железа и марганца в воде определяли фотокolorиметрически в виде окрашенных комплексов.

Величину удельной сорбционной емкости  $N$  ( $мг/г$ ) рассчитывали по уравнению:

$$N = \frac{C_1 - C_2}{V \cdot m}$$

где  $C_1$  – исходная концентрация металла в растворе,  $мг/л$ ;  $C_2$  – концентрация металла в водном растворе в равновесных условиях,  $мг/л$ ;  $V$  – объем раствора,  $мл$ ;  $m$  – масса сорбента,  $г$ .

### Обсуждение результатов

В табл.1 приведены некоторые характеристики исследуемых минералов.

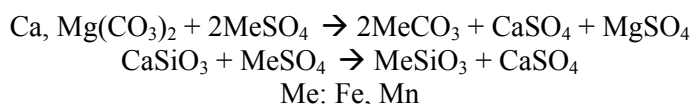
Установлено, что эффективно процесс сорбции начинает протекать при следующих значениях pH воды: для Fe – pH=6,5-7,5 на силикатных породах, pH=2,5-3,0 на карбонатных породах и для Mn – pH>6 – на силикатах, pH>7 – на карбонатах. Такая зависимость объясняется тем, что чем меньше значение pH, тем больше поверхностного слоя переходит в раствор (происходит растворение минерала). Процесс вымывания на силикатных породах препятствует ионному обмену, а на карбонатных – умеренное растворение сопровождается связыванием ионов тяжелых металлов на поверхности.

Таблица 1

Состав и физико-химические характеристики исследуемых минералов

Минерал	Основная фаза (примесь)	Состав поверхности прокаленных пород	Водопоглощение, %	Истираемость, %
Кварц	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	1,37	0,06
Волластонит	CaO·SiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	CaSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	1,39	0,58
Диопсид	CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	CaSiO <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	1,60	0,24
Тремолит	2CaO·5MgO·8SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (CaCO <sub>3</sub> )	CaSiO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaO	5,44	1,02
Доломит	CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> (Mg(OH) <sub>2</sub> )	CaCO <sub>3</sub> , MgO	2,79	0,83
Мрамор	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> , CaO	1,07	0,30

Результаты проведенных экспериментов по сорбции на необработанных образцах показывают, что все минералы сорбируют примеси железа и марганца, но в различной степени. Отличия объясняются различным составом и строением минералов. По данным микроанализа на поверхности отмытых образцов всех минералов имеется элемент Fe и Mn, причем на доломите и волластоните наблюдается падение относительного содержания Ca в поверхностном слое. Эти данные дают основание предположить, что сорбция протекает частично по схеме ионного обмена:



В случае с мрамором имеет место осаждение гидроокисей исследуемых металлов за счет увеличения pH: для железа – 3,0-3,5, для марганца – 8,5-9,1 [7].

Осаждение металлов на поверхности кварца и диопсида происходит в результате коагуляции на активных центрах поверхности, т.к. осажденные примеси не удерживаются на поверхности при промывке. Процесс протекает по схеме: примесь осаждается на ранее осажденную примесь, т.е. поверхность кварца и диопсида работает, как механический фильтр, удерживая осадок.

На тремолите наблюдается, по-видимому, картина, схожая с кварцем и диопсидом, но наличие в фазовом составе CaCO<sub>3</sub> обуславливает большую степень извлечения из раствора.

Из табл.2 видно, что сорбционные свойства зависят от предварительной обработки минерала. Изменение значений емкости объясняется химическими превращениями, происходящими в поверхностном слое при обработке. Термическая обработка способствует улучшению свойств

карбонатных пород, что связано с процессами, происходящими в поверхности образцов при термическом воздействии.

Таблица 2

Значение статической обменной емкости по Fe и Mn

МИНЕРАЛ		Статическая обменная емкость, мг/г N <sub>Fe</sub> – емкость по катионам железа; N <sub>Mn</sub> – емкость по катионам марганца.				
		Исходные образцы	Образцы, обработанные при температурах, °С			
			500	600	700	800
доломит	N <sub>Fe</sub>	1,13	1,30	1,57	2,50	4,00
	N <sub>Mn</sub>	2,21	2,60	2,65	3,00	3,50
диопсид	N <sub>Fe</sub>	0,95	1,12	0,65	0,18	0,03
	N <sub>Mn</sub>	0,18	0,08	0,00	0,00	0,01
волластонит	N <sub>Fe</sub>	0,34	0,65	0,50	0,20	0,05
	N <sub>Mn</sub>	0,00	0,00	0,01	0,00	0,07
мрамор	N <sub>Fe</sub>	1,00	1,30	1,54	2,56	2,72
	N <sub>Mn</sub>	1,20	1,25	1,27	1,80	2,03
тремолит	N <sub>Fe</sub>	0,53	0,58	1,06	0,59	2,50
	N <sub>Mn</sub>	0,00	0,06	0,20	1,83	3,00
кварц	N <sub>Fe</sub>	0,20	0,25	0,04	0,04	0,02
	N <sub>Mn</sub>	0,06	0,07	0,03	0,01	0,01

Прокаливание карбонатов способствует разрыхлению породы с образованием структур с большей пористостью и удельной поверхностью (см. рисунок). По данным дифференциально-термического и рентгенофазового анализа в процессе термообработки происходят и химические превращения, в результате которых образуются аморфный карбонат кальция и оксид магния. Поэтому процесс ионного обмена сопровождается сосаждением гидроксидов металлов:

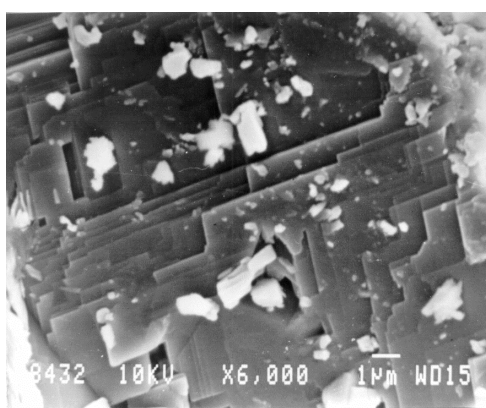
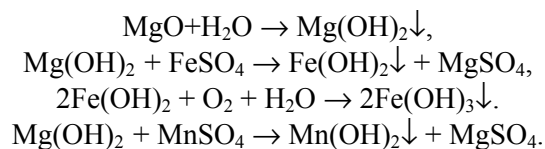


Рис.1 Поверхность исходного доломита

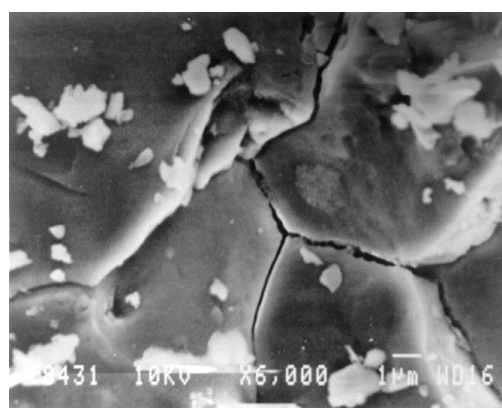


Рис.2 Поверхность доломита, обработанного при 800°C

Уменьшение степени извлечения на силикатных породах связано как с уменьшением величины удельной поверхности, так и с высвобождением на поверхность частиц по данным РФА

при прокаливании диоксида кремния, который препятствует ионному обмену. Исключение составляет тремолит, поверхность которого после обработки в основном содержит примесь карбоната кальция.

### Выводы

Таким образом, из шести изученных природных минералов доломит является в условиях эксперимента наиболее перспективным для очистки подземных вод от ионов двухвалентного железа и марганца.

### Литература

1. Эльпинер Л.И., Зекцер И.С. Междисциплинарный подход к оценке условий использования подземных вод для питьевых целей. Водные ресурсы, 1999, том 26, № 4, с.389-396.
2. Машкова Л.П., Логинова Е.Я., Богдановский Г.А. Использование глины и карбонатных пород при очистке сточных вод в различных условиях эксперимента. // Вестник МГУ. Сер.2 - 1994 - 35, №4, с.346.
3. Наумова Л.Б., Чащина О.В., Горленко Н.П. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами. Журнал физической химии. 1994, том 68, №4, с.688-691.
4. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов. // Химия и технология воды. – 1999. – 21, №3. – с.310
5. Казанцева Н.М., Ильина Л.А., Золотова Т.П., Никифоров А.Ю., Никифоров И.А. Использование доломита в очистке сточных вод.//Химия и технология воды. 1996-18, №5, с. 555.
6. Никифоров А.Ю., Ильина Л.А., Сударушкин А.Т. Использование природного минерала доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1999. – 42, №4. – с.138
7. Домрачева В.А., Свистунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. Комплексная переработка сырья – решение экологической проблемы. Тезисы докладов междунар. конф. «Экологически чистые технологические процессы в решении проблем охраны окружающей среды». Иркутск, 1996, том 2, часть 1, с.114-115.

---

*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-17.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-17.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*