

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

значительно дешевле синтетических материалов. При использовании синтетических сорбентов удаётся получить более стабильные результаты по очистке стоков, и увеличить срок их эксплуатации за счёт возможности их регенерации.

В данной работе рассмотрена возможность использования в сорбционной технологии минеральных титан (магний)-силикатов и гидрофосфатов кальция, а также синтетических сорбционных материалов на основе фосфата титана.

Минеральные сорбенты из концентратов обогащения апатито-нефелиновых и оливинитовых руд

Основные концентраты, получаемые при обогащении апатито-нефелиновых руд – апатит (гидрофосфат кальция) и нефелин (щелочной алюмосиликат), а также титанит (титаносиликат кальция – CaSiTiO_5).

Показано, что при измельчении концентратов титанита и апатита в сухом режиме с использованием различных типов измельчителей (мельницы шаровые, струйные, центробежно-ударные, вибрационные) происходит разрушение зёрен исходного материала в различной степени (данные электронной микроскопии). При измельчении повышается дисперсность частиц, наблюдается ионизация и аморфизация поверхности и её активация за счёт увеличения удельной поверхности, а также в результате приобретения электрического заряда. Степень активации зависит от типа измельчителя и располагается в следующем порядке: струйная > вибрационная > центробежная > шаровая. Максимальное увеличение удельной поверхности сфена достигается при измельчении на струйной мельнице с $1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $35\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$. Совмещение процессов измельчения сфенового концентрата и его модифицирование в присутствии фосфорной кислоты или фосфатных соединений алюминия позволило получить на поверхности частиц титанофосфатную оболочку и, тем самым, повысить его сорбционную способность (табл. 1).

Таблица 1. Сорбционная ёмкость минеральных сорбентов (мг-экв/г)

Характеристика сорбента	S, $\text{м}^2/\text{г}$	Cs ⁺	Sr ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
Сфен измельчён (фракция до 200 мкм)	1.2	0.05	0.09	0.18	0.24
Сфен измельчён (фракция до 20 мкм)	37.8	0.43	0.67	0.80	0.95
Сфен измельчён и модифицирован	40.5	0.55	0.75	1.10	1.12
Апатит измельчён (фракция до 10 мкм)	27.9	-	-	0.75	0.90

S – удельная поверхность

При обогащении «хабозёрских» оливинитовых руд выделяется сунгулитовый концентрат, содержащий минерал, отвечающий формуле $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$. При прокаливании продукта обнаружены магниевые силикаты – форстерит (Mg_2SiO_4) и энстатит ($\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$). Исследована сорбционная способность сунгулита и продукта его термолитиза (650°C) – табл. 2.

Таблица 2. Извлечение катионов из раствора (%) с помощью сунгулита

Сортат	Сунгулит	Прокаленный сунгулит	Антигорит	Оливинит
	Степень извлечения, %			
Fe (III)	99.5	>99.5	99.5	99,2
Fe (II)	93,2	>99.5	99.3	81,4
Cu	89.6	>99.5	99.0	64,9
Ni	62.7	>99.5	80.5	46,4
Co	58.3	98.5	76.7	34,2
Zn	78.0	99.2	90.4	60,0
Al	68.0	97.5	93	46,5
Sr	67.8	-	80.6	-
Cs	11.8	-	53.5	-

Синтетические сорбенты (ионообменники) из концентратов обогащения апатито-нефелиновых руд (АНР)

К синтетическим ионообменным материалам, обладающим высокой сорбционной ёмкостью относится фосфат титана с общей формулой – $\text{TiOHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который может быть использован для очистки жидких отходов от радионуклидов, цветных и тяжёлых металлов. Способы получения титанофосфатного сорбента и его свойства достаточно подробно описаны в литературе. Как правило, синтез фосфатов титана осуществляется методом осаждения при введении фосфорной кислоты в растворы солей титана [1-4] или обработкой свежесождённого гидроксида титана фосфорной кислотой [5]. Реже синтез проводят из разбавленных кислых титановых растворов и разбавленной кислоты (золь-гель метод) [6].

В данной работе представлены материалы, характеризующие основные параметры получения композиционных сорбентов на титанофосфатной основе и результаты исследований по изучению их состава и свойств. В качестве исходного сырья при получении этих материалов использовались минеральные концентраты титанила (титаносиликат кальция – CaTiSiO_5), нефелина и апатита.

Технологическая схема получения титанофосфатных сорбентов может реализоваться по двум вариантам. По первому варианту получается сорбент–I, который представляет собой гидратированный фосфат титанила в водородной или солевой формах с мольным отношением $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1$, Сорбент – II (второй вариант схемы) по представляет собой синтетическую композицию, в которой гидратированный кремнезём равномерно распределён в титанофосфатной матрице. Мольное отношение компонентов $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2=1:1:0.25-0.4$. [7,8]. Специфика строения таких сорбентов проявляется в процессе сорбции, которая протекает по механизму, включающему «нейтрализацию» избыточного отрицательного поверхностного заряда и замещение протона (ионит кислотный) или одновалентного катиона (ионит основной) в фосфатной функциональной группе на другой катион [9]. Кроме того, сорбция катионов переходных металлов происходит за счёт дополнительной координационной связи сорбируемых ионов с атомами кислорода, входящими в структуру сорбента [10]. Исходя из этого, можно констатировать, что синтезированные сорбенты проявляют универсальные свойства, что очень важно для расширения областей их применения (очистка ЖРО, стоков медно-никелевого, гальванического, кожевенного и других производств, а также для глубокой очистки технической воды).

Одной из важных операций технологии, оказывающей первостепенное значение на структуру материала и соответственно на его сорбционную способность, является термообработка титанофосфатного прекурсора (табл. 3). Температуру сушки изменяли от 20 до 100°C. Степень сорбции в условиях статики (α) определяли путем введения сорбента в раствор, содержащий 100 мг/л Cs (сорбат), из расчёта Т:Ж=1:200. Продолжительность контактирования смеси в условиях перемешивания – 6 ч. Затем жидкую фазу отделяли фильтрованием и определяли в нём остаточную концентрацию Cs. Степень сорбции определяли по формуле: $\alpha = (C_0 - C_1)100/C_0$, где C_0 и C_1 – начальная и конечная концентрация Cs в растворе, мг/л.

Таблица 3. Влияние температуры на свойства сорбента

Сорбент	Степень сорбции катиона Cs, %			
	20°C	40°C	60°C	100°C
Сорбент –I	92.2	96.3	96.5	92.0
Сорбент -II	70.2	90.4	94.5	89.3

«Воздушносухие» сорбенты ($t = 20^\circ\text{C}$) и особенно композиционный сорбент при длительном пребывании в водной среде подвергается разрушению и обводнению из-за присутствия в нём кремнегеля, что снижает сорбционные свойства и ухудшает условия отделения очищенного раствора от сорбента. Повышение температуры сушки приводит к повышению сорбционных свойств за счёт структурирования частиц сорбента. Наиболее благоприятные условия для структурирования сорбента при сохранении высокой сорбционной ёмкости его складываются при температуре сушки 60-70°C.

Исследования эффективности использования композиционных сорбентов проводились на нескольких объектах.

Использование ионообменников для очистки растворов ЖРО

Солевые растворы – дезактивирующие растворы (фон NaCl).

Малосолевые растворы – воды бассейнов хранения отработанного ядерного топлива.

Сорбент композиционный титанофосфатный в виде гранул размером 0.2-0.4 мм. Режим динамический, скорость пропускания – 3-5 колоночных объёма (КО) за один час. Содержание Cs определяли гаммаспектрометрическим методом на анализаторе с полупроводниковым детектором, а Sr – радиохимическим определением с радиометрическим окончанием анализа (табл. 4).

Таблица 4. Состав растворов и средний кот очистки

Показатели	Солевые растворы			Малосолевые растворы		
Сухой остаток, г/л	3.4			0.4-0.5		
Оксалат ион, г/л	0.1			-		
Трилон Б, мг/л	80			-		
ПАВ (анионактивные), мг/л	4.5			-		
pH	8.3-8.8			8.4		
Изотопный состав:		КО	K_{cp}		КО	K_{cp}
Cs^{137} , кБк/кг	12	1500	60	11	1500	60
Sr^{90} , кБк/кг	4	10000	60	4	11000	80

В процессе сорбционной очистки отмечена десорбция Cs137 через 1000 колоночных объемов. В процессе эксплуатации сорбента не отмечено его видимого разрушения и повышения гидравлического сопротивления.

Проведены также исследования сорбционной емкости фосфата титана по отношению к Cs137, Eu152, Th254, U238. Измерение активности фильтрата после сорбции проводились гамма-спектроскопическим методом, основанным на измерении гамма излучения радиоактивных изотопов с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым германиевым детектором излучения типа EG15-200-R.

В качестве радиоактивных меток использовались образцовые радиоактивные растворы Cs137, Eu152, Th254, U238. Коэффициент сорбции определялся путем сравнения интенсивности фотопиков в спектрах до введения раствора в колонку и после нее. Вычисление площадей фотопиков гамма-спектров выполнялось с помощью специализированной программы «Gamma Vision». Расчет коэффициента сорбции проводился по формуле:

$$C = S_n / S_d \cdot 100; (\%)$$

где: S_n – площадь фотопика в спектре после прохождения раствора в колонке S_d – площадь фотопика в спектре до введения раствора в колонку.

В процессе экспериментов была определена сорбционная емкость в зависимости от исходной насыпной плотности сорбента и числа повторов пропускания раствора через колонку. Основные результаты экспериментов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты экспериментов (гранулы сорбента диаметром 1-3 мм)

Изотоп	Число повторов	Сорбционная емкость (%) при насыпной плотности 1,1 г/см ³	Сорбционная емкость (%) при насыпной плотности 0,9 г/см ³	Сорбционная емкость (%) при насыпной плотности 0,4 г/см ³
Cs ¹³⁷	1	34,7	30	61,6
	2	39,9	32	64,3
	3	41,4	34,9	62,6
Th ²⁵⁴	1	92,2	87,4	99,2
	2	95,8	88,8	94,3
	3	97,1	92	99,6
Co ⁶⁰	1	18,2	13,2	31,3
	2	19,8	14,4	23,4
	3	22,8	16,2	30,7
Eu ¹⁵²	1	43,6	34,7	61,6
	2	51,4	34,9	63
	3	54,4	47,5	66,7
U ²³⁸	1	27,7	33,1	91,1
	2	28,8	20,3	76,6
	3	29,57	24,2	77,5

Результаты экспериментов показали, что наиболее эффективно сорбент работает при насыпной плотности 0,4 г/см³ г. Уже при однократном пропускании радиоактивного раствора через сорбционную колонку более 50% изотопа (за исключением Co⁶⁰) поглощается сорбентом.

Использование ионообменника при очистке водных растворов от железа и тяжёлых цветных металлов

Таковыми объектами являются стоки гальванических производств, а также производств цветных металлов.

Ниже приведена объёмная ёмкость (COE) сорбента по отношению к железу и тяжёлым цветным металлам

Катион	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Cu	Ni	Co	Cr
COE (мг-экв/г)	1.95	2.17	1,72	1.58	1.47	1.20

Использование композиционного сорбента для очистки технической воды

Представляет интерес использования композиционного сорбента в системах водоочистки и водоподготовки. Отмечена высокая емкость нового сорбента при доочистке стоков гальванического производства, содержащих катионы железа, никеля и хрома с общей концентрацией до 3 мг/л. Ионообменная колонка, заполненная сорбентом, работает в общей схеме очистки, как фильтр-гарантёр. Исследования по длительному использованию сорбента при очистке водопроводной воды показали, что титанофосфатный сорбент позволяет очистить воду до содержания железа значительно ниже требований ПДК без вторичного загрязнения очищаемого объекта (концентрация железа в водопроводной воде не должна превышать 0.3 мг/л).

Результаты исследований представлены на рис.1.

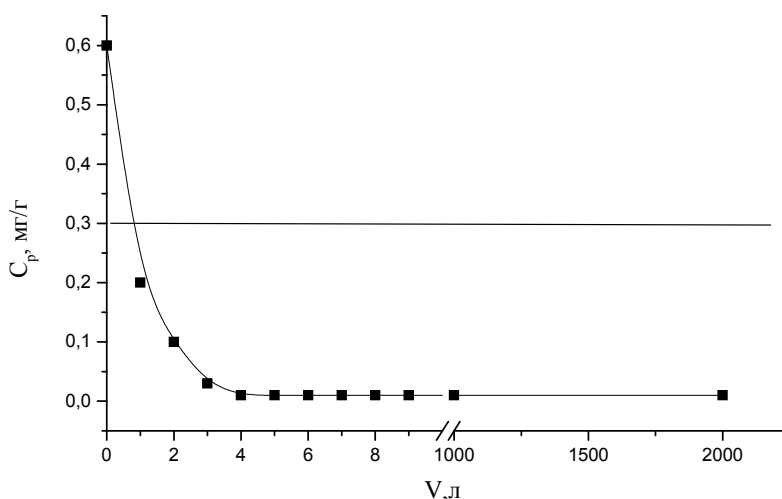


Рис. 1. Изменение концентрации ионов железа в фильтрате (1) и нормативный показатель качества воды по иону железа (2) от объема пропущенной водопроводной воды. Количество сорбента 1 л.

Испытания его на различных объектах показали, что он пригоден для очистки жидких стоков от катионов тяжелых цветных металлов, включая катионы железа, а также от радионуклидов. Сорбент отличается высокой химической инертностью и радио-термостойкостью. Этот факт гарантирует его длительную эксплуатацию без разрушения и повторного загрязнения очищаемых объектов. Разработаны условия его регенерации или утилизации с получением качественной продукции строительного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №5 ОХНМ РАН (2009г)

ЛТЕРАТУРА

1. Митченко Т.Е., Беляков В.Н., Ройтенберг А.М. и др. ЖПХ. 1986. №7. С.1440-1443.
2. Драницина Н.В., Егоров Ю.В., Фоминых Е.В. Неорганические материалы. 1970. №12. С.2178-2182.
3. Bortun A., Jaimez E., Llavona R., at al. Materials Research Bulletin. 1995. V.30. N.4. P.413-420.
4. Berezniński Y., Jaroniec M., Bortun A., at al. J. Colloid and Interface Science. 1997. V.191. P.442-448.
5. Локишин Э.П., Иваненко В.И., Удалова И.А. и др. Радиохимия. 2003. Т.45. №4. С.357-361.
6. Егорькова О.В., Орлова А.И., Петьков В.И. и др. Радиохимия. 1996. Т.38. №6. С.481-483.
7. Tuel A., Taarit Y.B. Zeolites. 1993. V.13. P.357-364.
8. Clearfield A., Bortun L., Bortun A. Reactive and Functional Polymers. 2000. V.43.P.85-95.
9. Матерова Е.А. В сб. Неорганические ионообменные материалы под ред. Никольского Б.П. 1974. Вып.1. С. 56-65.
10. Андреев С.Н., Смирнова М.Ф. ЖОХ. 1968. Т.38. С. 1434-1439.

ОЦЕНКА МЕТОДАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ПЕСКОВ

Левченко М.Л.¹, Губайдулина А.М.²

¹ФГУП «ИМГРЭ», г. Москва, ²ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Исследовались пробы исходных, промежуточных и конечных продуктов стадий технологического передела глауконитовых песков месторождения Бондарское, которые можно рассматривать как перспективное сырье с широким спектром направлений использования – в качестве пигмента, сорбента и минерального удобрения.

Методы анализа

Исследуемые пробы различаются как общим химическим и фазовым составами, так и составом, структурными особенностями и степенью дисперсности собственно глауконитов, а также наличием в них элементов-примесей.