

Марганцевые **РУДЫ** как ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ для УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА из ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Исследована возможность использования марганцевых руд для удаления соединений мышьяка в состоянии окисления +3 из подземных вод. Показана высокая сорбционная эффективность руды по отношению к токсиканту. Изучены основные физико-химические факторы, влияющие на сорбционные показатели руды в статических условиях.

Введение

Подземные воды часто характеризуются высоким содержанием мышьяка (As), обладающего токсичным и канцерогенным действием на организм человека. Присутствие As в подземных водах связано, в основном, с природными геологическими процессами. Значительное увеличение концентрации As может быть обусловлено антропогенными источниками (сельское хозяйство, кожевенная промышленность, электроника, производство красителей, добыча и переработка мышьяксодержащих руд и др.) [1]. Соединения As в подземных водах встречаются в широком диапазоне концентраций ($< 0,0005-5$ мг/дм³), соответствующим природным условиям [2]. При этом по рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) предельная концентрация As в питьевой воде должна составлять не более 0,01 мг/дм³.

В природных водах мышьяк присутствует преимущественно в форме неорганических соединений. Преобладающей формой в подземных водах являются соединения As⁺³, которые являются более токсичными, чем соединения As⁺⁵. У большинства природных вод значения pH находятся в пределах 6,5-8,5. При таких зна-

К.А. Коваленко*,

младший научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела им.

Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук

Г.Р. Бочкарев,

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Ин-

ститут горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской ака-

демии наук

Г.И. Пушкарева,

старший научный сотрудник, ФГБУН Институт горного дела им.

Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук

чениях pH As⁺³ представлен электрически нейтральной частицей (H₃AsO₃⁰), As⁺⁵ при pH 2,2-6,9 преобладает в форме H₂AsO₄⁻, при pH 6,9-11,5 — в форме HAsO₄⁻² [2]. Протонированные формы As удаляются гораздо эффективнее, поэтому для глубокой очистки водных сред от соединений мышьяка необходимо включать этап предварительного окисления As⁺³ до As⁺⁵.

Одним из перспективных решением данной проблемы, является использование оксида марганца(IV), который обладает не только окислительными, но и сорбционными свойствами по отношению ко многим загрязняющим веществам. Известны различные материалы, получаемые путем нанесения MnO₂ на поверхность песка, глины, цеолитов, обладающие сорбционными и окислительными свойствами [3]. Их главные недостатки — высокая стоимость и необходимость возобновления активного слоя. Альтернативным сырьем для удаления соединений мышьяка (+3) из водных сред может служить MnO₂ природного происхождения. Цель настоящей работы — исследовать возможность использования марганцевых руд, содержащих MnO₂, в различных минеральных формах для удаления соединений мышьяка (+3) из подземных вод.

Материалы и методы исследований

В работе исследовали образцы марганцевой руды Селезеньского месторождения, расположенного на границе Кемеровской области и Республики Алтай. Куски породы дробили до крупности 0,5-3 мм на щековой дробилке, полученные фракции отмывали водой от глинистой составляющей и высушивали при комнатной температуре. Доизмельчение до 10-50 мкм проводили на центробежном ис-

*Адрес для корреспонденции: kovalenko-ksusha@mail.ru

Таблица 1

Элементный состав марганцевой руды Селезеньского месторождения

Руда	Элементный состав, %							
	Fe	Mn	Si	Al	Ba	K	Mg	P
Природная	23,23	21,25	15,36	1,25	1,36	0,57	0,24	0,10
Обогащенная	21,8	26,71	13,04	1,20	1,52	0,64	0,23	0,11

тирателе. С целью увеличения в руде содержания марганца использовали магнитную сепарацию. Определение элементного состава природной и обогащенной руды проводили методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав образцов руды. Изучение сорбционных свойств образцов руды проводили в статических условиях по стандартной методике [4]. Модельные растворы, приготовленные на водопроводной воде с добавлением As^{+3} в форме арсенита, помещали в колбы, вносили навески марганцевых руд и перемешивали на магнитных мешалках до достижения сорбционного равновесия. Затем сорбент отделяли фильтрованием, в фильтрате определяли остаточную концентрацию мышьяка. По полученным значениям рассчитывали сорбционную емкость руды по отношению к соединениям мышьяка и степень извлечения токсиканта. Измерение концентрации элементов в рас-

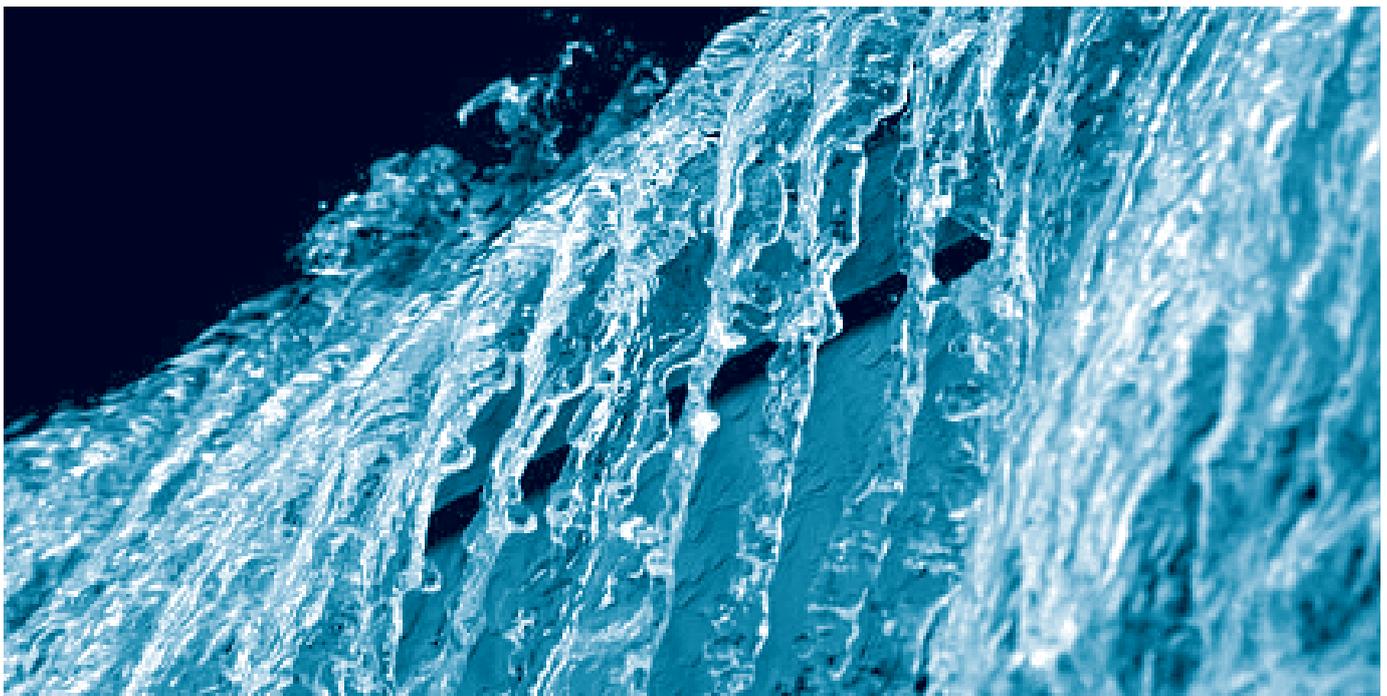
Ключевые слова: марганцевые руды, оксид марганца(IV), сорбция, соединения мышьяка

творах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Кинетические свойства сорбента определяли статическим методом, основанном на определении количества поглощенного элемента сорбентом за различные промежутки времени при перемешивании. Изотермы сорбции As^{+3} на природной и обогащенной руде строили методом переменных концентраций. Содержание мышьяка в модельных растворах составляло от 0,1 до 1 мг/дм³.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в руде преобладают криптомелан и гетит. Криптомелан, возможно, находится в ассоциации с псиломеланом. Присутствует кварц, гематит. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа исходной и обработанной руды. Видно, что в результате магнитной сепарации концентрация марганца увеличилась с 21,25 до 26,71 %.

Построены изотермы сорбции As^{+3} на природной и обогащенной руде (рис. 1). Заметного увеличения сорбционной емкости руды Селезеньского месторождения после магнитной сепарации не происходит. Максимальная сорбционная емкость в условиях эксперимента составляет 0,64 мг/г для образцов обеих руд, что позволяет ис-



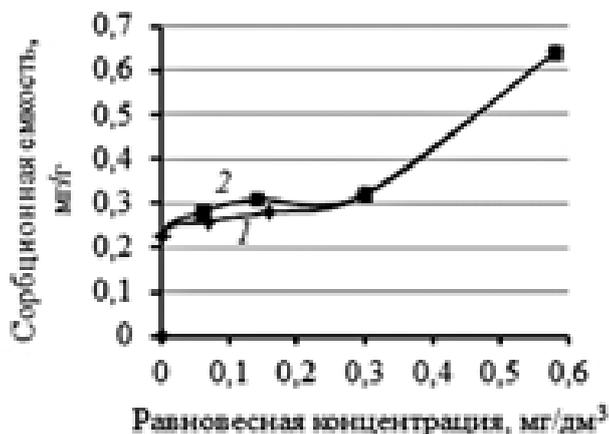


Рис. 1. Изотермы сорбции мышьяка на марганцевой руде: 1 – природной; 2 – обогащенной.

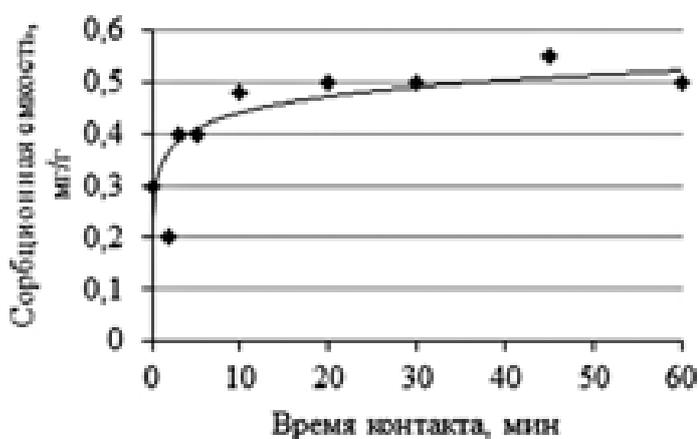


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции мышьяка на марганцевой руде.

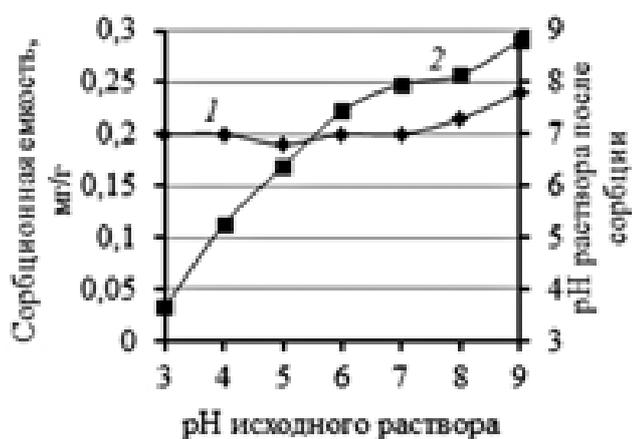


Рис. 3. Влияние pH на сорбционную емкость марганцевой руды по отношению к As^{+3} : 1 – изменение сорбционной емкости руды; 2 – изменение pH растворов после сорбции

пользовать ее без дополнительной обработки. Все дальнейшие исследования проводились на природной руде.

Теоретический анализ изотерм сорбции позволяет сделать некоторые предположения о механизме сорбции. Начальный участок изотермы пересекает ось ординат, т.е. мы имеем дело с изотермой Н-класса (высокое сродство), которая наблюдается в тех случаях, когда сорбция сопровождается образованием химических соединений (хемосорбция). Перегибы на изотермах могут быть связаны с многослойной сорбцией мышьяка или с одновременным протеканием нескольких видов сорбции (химической, физической, ионообменной). Столь сложный механизм возникает из-за состава руды, куда входят различные минеральные формы марганца и железа, которые обладают различными физическими и химическими свойствами.

На рис. 2 представлена зависимость сорбционной емкости от времени контакта руд с раствором. Анализ полученных данных показал, что сорбционное равновесие устанавливается за 30 мин. Крутой подъем кинетической кривой в начальной области подтверждает предположение о том, что руда обладает высоким сродством к As.

При изучении влияния pH среды на сорбционные свойства руды по отношению к As^{+3} установлено, что мышьяк удаляется в широком интервале значений pH (рис. 3). В процессе сорбции мышьяка марганцевой рудой происходит изменение pH среды, что может быть связано с переходом гидроксид-ионов, находящихся на поверхности различных минеральных форм марганца, в раствор или поглощением протонов.

Известно [5], что выделение протонов или OH-групп происходит в результате образования мостиковых ол-связей между сорбентом и сорбируемым компонентом. Рассматривая поверхность марганцевой руды как оксигидратный коллектор, можно предположить, что сорбция мышьяка осуществляется посредством образования соединений типа арсената марганца при возможной диффузии мышьяка в объеме сорбента.

На рис. 4 показана зависимость степени извлечения As от расхода руды. Полное извлечение арсенитов (100 %) из растворов с концентрацией $0,2 \text{ мг/дм}^3$ достигается при расходе сорбента 1 г/дм^3 . Сорбционная емкость при этом составляет $0,2 \text{ мг/г}$.

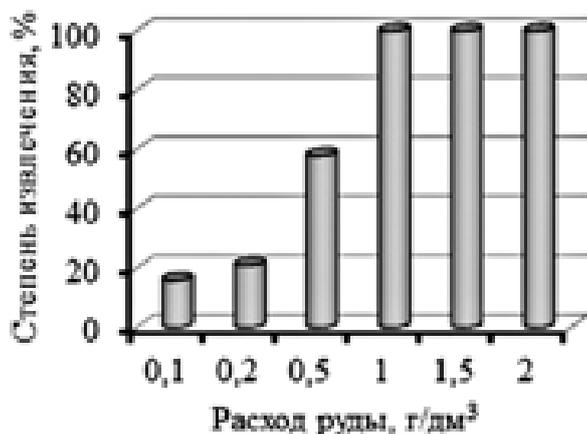


Рис. 4. Влияние расхода марганцевой руды на степень извлечения мышьяка.

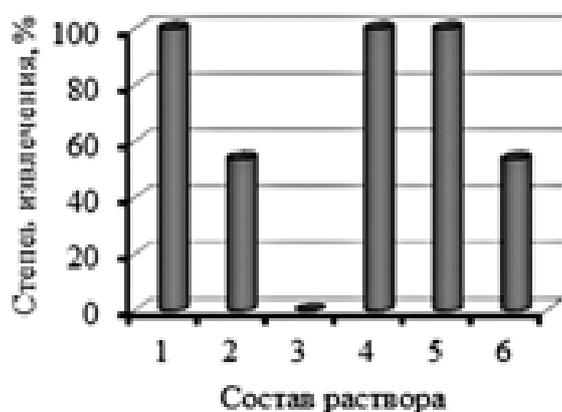


Рис. 5. Степень извлечения мышьяка на марганцевой руде из растворов: 1 – без добавления анионов; при добавлении: 2 – CO_3^{2-} ; 3 – PO_4^{2-} ; 4 – Cl^- ; 5 – SO_4^{2-} ; 6 – NO_3^- .

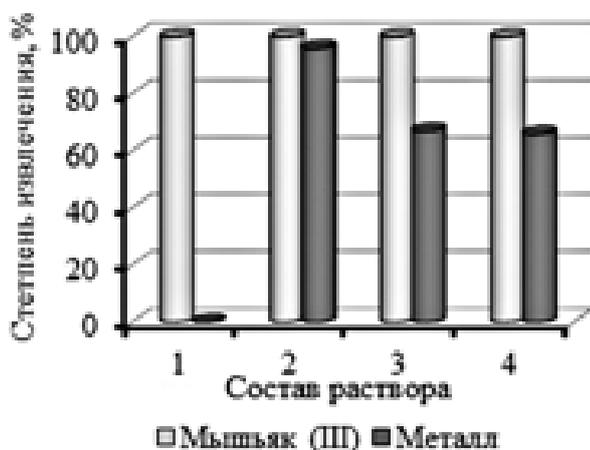


Рис. 6. Степень извлечения мышьяка на марганцевой руде: из растворов: 1 – без добавления катионов металлов; при добавлении: 2 – Cu^{2+} ; 3 – Mn^{2+} ; 4 – Zn^{2+} .

Подземные воды — это многокомпонентные системы. При сорбции из растворов, содержащих два или более веществ, между ними наблюдается конкуренция. Поскольку мышьяк в воде находится в анионной форме, то в первую очередь следует ожидать конкурирующего влияния анионов на степень его удаления марганцевой рудой. В отдельные порции раствора, содержащего $0,13 \text{ мг/дм}^3 \text{As}^{+3}$, добавляли хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты, фосфаты (концентрация каждого 50 мг/дм^3). Расход руды $0,5 \text{ г/дм}^3$, время перемешивания 30 мин. Исследования показали (рис. 5), что присутствие хлоридов и сульфатов не влияет на эффективность удаления мышьяка. Наибольшее влияние оказывает наличие в воде фосфатов. Это может быть связано с тем, что при окислении арсенитов образуются арсенаты, которые, как и фосфаты, имеют сильное химическое сродство с оксидом марганца, наблюдается конкуренция за сорбционные центры. Присутствие карбонатов и нитратов тоже ослабляет сорбцию токсиканта на руде, степень извлечения As составляет 54 %. Полученные данные являются предварительными, необходимо изучить влияние рН среды, концентрации As в исходном растворе на процессы окисления и сорбции на марганцевой руде в присутствии анионов.

Изучено влияние некоторых катионов металлов на степень извлечения As марганцевой рудой. В отдельные порции модельного раствора, содержащего арсениды, добавляли медь ($1,9 \text{ мг/дм}^3$), цинк ($2,2 \text{ мг/дм}^3$) или марганец ($0,5 \text{ мг/дм}^3$). Данные концентрации металлов являются наиболее характерными для подземных вод. В фильтрах определяли содержание мышьяка, металлов и рассчитывали их степени извлечения. Исследования показали (рис. 6), что присутствие данных металлов в водных растворах не оказывает заметного влияния на эффективность извлечения As. Но следует отметить, что марганцевая руда проявила сорбционные свойства по отношению к металлам. Медь удаляется практически полностью (96 %), цинк и марганец извлекаются до 66 и 67 %, соответственно. Исследование механизма сорбции металлов и определение оптимальных технологических параметров являются предметом дальнейшего исследования.

Заключение

Показана высокая эффективность сорбционной очистки водных сред от соединений мышьяка (+3) с использованием марганцевой руды Селезеньского месторождения. В статических условиях определено, что сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро (30 мин), что говорит о высоком химическом сродстве мышьяка к поверхности руды. Анализ изотерм сорбции показал, что механизм сорбции As на руде достаточно сложный и требует дальнейшего более детального изучения. Установлено, что мышьяк удаляется в широком интервале значений pH раствора. Следует отметить, что арсенат марганца относится к труднорастворимым соединениям мышьяка и поэтому полученные осадки можно утилизировать посредством их захоронения на спецполигонах [6]. Результаты сорбции из многокомпонентных растворов, показали, что руда проявляет сорбционную активность по отношению к присутствующим металлам (меди, марганцу и цинку).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что марганцевые руды могут являться перспективным природным материалом для удаления из подземных вод не только соединений As^{+3} , но и ионов цветных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-05-31354, №13-05-00319).

Литература

1. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208 с.
2. Smedley P.L. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters / P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh // Appl. Geochem. 2002. V. 17. № 5. P. 517-568.
3. Беликов С. Е. Водоподготовка. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
4. Методические рекомендации № 15. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Разраб. И. А. Клименко и др. М.: ВИМС, 1981. 35 с.
5. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 217 с.
6. Набойченко С. С. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. 238 с.

K.A. Kovalenko, G.R. Bochkarev, G.I. Pushkareva

MANGANESE ORES AS PERSPECTIVE SORBENT FOR ARSENIC COMPOUND REMOVAL FROM UNDERGROUND WATERS

The possibility of using of manganese ores for the removal arsenic compounds at +3 oxidation state from underground waters was studied. High sorption performance of the ore to the toxicant was demonstrated. Main physicochemical factors influencing on sorption indicators of the ore are studied under static conditions.

Key words: manganese ores, manganese dioxide, sorption, arsenic compounds