УДК 631.414.3
DOI: 10.18101/2542-0623-2019-3-74-85

ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ СВИНЦА ТЕХНОГЕННЫМ ПЕСКОМ

**С. Б. Сосорова, Э. Г. Цыремпилов, Л. Н. Болонева,
И. Н. Лаврентьева, В. Л. Убугунов**

© Сосорова Соёлма Батожаргаловна
кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: soelma_sosorova@mail.ru

© Цыремпилов Энхэ Галсанович
кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: enhetsyrempilov@mail.ru

© Болонева Людмила Николаевна
кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: ldm-boloneva@mail.ru

© Лаврентьева Ирина Николаевна
кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: lira1973@mail.ru

© Убугунов Василий Леонидович
кандидат биологических наук,
Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН
Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: ubugunovv@mail.ru

В статических условиях проведены исследования адсорбции свинца техногенным песком на территории деятельности бывшего Джидинского вольфрамо-молибденового комбината (Республика Бурятия). В эксперименте по адсорбции использовалась серия суспензий, из которых через фиксированные промежутки времени отбирались аликвоты для определения в них концентрации ионов свинца методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Определены основные параметры уравнений Ленгрюма и Фрейндлиха. Установлено, что модель Ленгрюма описывает сорбцию ионов свинца исследуемым песком с хорошим коэффициентом аппроксимации. Рассчитанные параметры сорбции свинца

позволяют количественно оценить поглотительную способность песка. Полученные данные показывают способность песка поглощать и депонировать до 80% техногенных выбросов свинца при его концентрации в исходном растворе не более 0,5 ммоль·л-1. Процесс сорбции ионов свинца техногенным песком протекает быстро, равновесие достигается после 24 часов контакта. Основная часть поглощенных ионов свинца (около 7,77–98,85%) переходит из раствора в песок в течение первых 30 минут взаимодействия в зависимости от его исходной концентрации в растворе. Скорость сорбции свинца непостоянна и максимальна первые минуты. Кинетическая модель псевдовторого порядка описывает сорбцию ионов свинца исследуемым песком с хорошим коэффициентом аппроксимации (R2= 0,9918–1,0). Из зависимости данного уравнения можно сделать вывод о том, что сорбции ионов свинца лимитируется стадией химической реакции.
Ключевые слова: свинец; кинетика адсорбции; песок; константа скорости; уравнения Фрейндлиха, Ленгрюма; второго псевдопорядка.

Для цитирования
Сосорова С. Б., Цыремпилов Э. Г., Болонева Л. Н., Лаврентьева И. Н., Убугунов В. Л. Параметры сорбции свинца техногенным песком // Природа Внутренней Азии. Nature of Inner Asia. 2019. № 3(12). С. 74–85. DOI: 10.18101/2542-0623-2019-3-74-85

Введение

Развитие добычи полезных ископаемых привело к образованию больших объемов отходов горно-обогатительного производства: пустых пород, хвостов обогащения и т. д. С каждым годом количество их возрастает, занимая огромные территории, что влечет нарушение ландшафта и загрязнение окружающей среды различными соединениями, в том числе свинцом.

Соединения свинца обнаруживаются во всех природных компонентах и благодаря своей подвижности подвергаются различным физико-химическим процессам. Поскольку соединения свинца являются токсичными, важно исследовать механизмы сорбционно-десорбционного процесса между ионами свинца и почвами, грунтами, песками, распространенными на территориях, испытывающих антропогенный пресс.

И. А. Родькина с соавторами [2009] отмечает, что при изучении сорбции тяжелых металлов (ТМ) песчаным грунтам до сих пор не уделялось достаточно внимания исследователей, так как считается, что кварцевые пески не способны сорбировать какое-либо вещество. При этом не рассматривается роль, которую могут играть природные осадочные минералы, находящиеся на их поверхности в небольшом количестве.

В литературных источниках отсутствуют данные об исследовании параметров сорбции свинца техногенными песками, сформированными на территории Республики Бурятия, в частности на территории деятельности бывшего Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, расположенного в окрестностях г. Закаменска Республики Бурятия, функционировавшего более 60 лет и в настоящее время законсервированного. Здесь сосредоточены отходы обогащения молибденитовых и сульфидно-гюбнеритовых руд, общая масса которых составляет около 44,5 млн т, складированных в два хвостохранилища, являющиеся источником за-

грязнения окружающей среды [URL: https://vuzlit.ru, 2019; Смирнова О. К., Сарапулова А. Е. 2016].

По мнению Л. А. Жукова, Н. В. Гуламова, И. В. Глебова [2008], зная сорбционные особенности почвы, можно решать вопросы экологического мониторинга, рекультивации территорий, загрязненных ТМ, внесения веществ-инактиваторов для прочной фиксации ионов ТМ в почве. Поэтому изучение закономерностей поведения ТМ в почве и выявление факторов, влияющих на эти процессы, имеет важное агроэкологическое значение [Алексеев, 1987].

Цель исследования — определение параметров сорбции катионов свинца техногенным песком на территории деятельности Джидинского вольфрамо-молибденового комбината.

Объекты и методы

Объектом исследования явился верхний слой техногенных песков Джидинского вольфрамо-молибденового месторождения. Географические координаты: 50°25’00,9’’с. ш., 103°18’02,5’’ в. д. Н–1032 м над ур. м., Закаменский район РБ, окрестность г. Закаменска, пойма р. Модонкуль.

Большая часть техногенных песков сосредоточена в Барун-Нарынском хвостохранилище, которое формировалось намывным способом. Техногенные пески этого хвостохранилища дренируются одноименным ручьем, впадающим в р. Модонкуль — правый приток р. Джиды, притока р. Селенги, питающей оз. Байкал (рис. 1).

Сезонные стоки и эоловый снос с хвостохранилища характеризуются повышенным содержанием элементов, входящих в состав руды (табл. 1).

Таблица 1

Содержание металлов, мг/кг, в донных отложениях сезонных стоков хвостохранилища и р. Модонкуль

Пункт отбора проб	Zn	Pb	Cu	Cd
100 м	520–780 640(29)	230–650 480(36)	125–355 205(32)	0,5–2,9 1,7(23)
200 м	430–720 560(25)	170–567 356(34)	92–284 187(32)	0,5–2,4 1,3(23)
500 м	390–640 512(27)	92–260 168(35)	67–266 148(38)	0,32–1,2 0,98(21)
р. Модонкуль	310–565 490(28)	81–142,6 122,4(34)	56–156,6 126,2(34)	0,16–0,98 0,52(22)

Примечание: в числителе — минимальные и максимальные, в знаменателе — среднее, в скобках — коэффициент вариации в % [Хажеева, 2014].

Такими элементами являются Zn, Pb, Cu и Cd, определяющие геохимическую специализацию руд и отходов их переработки. Содержание изученных металлов в донных отложениях р. Модонкуль превышает фоновые уровни рек бассейна Селенги в 2–7 раз.

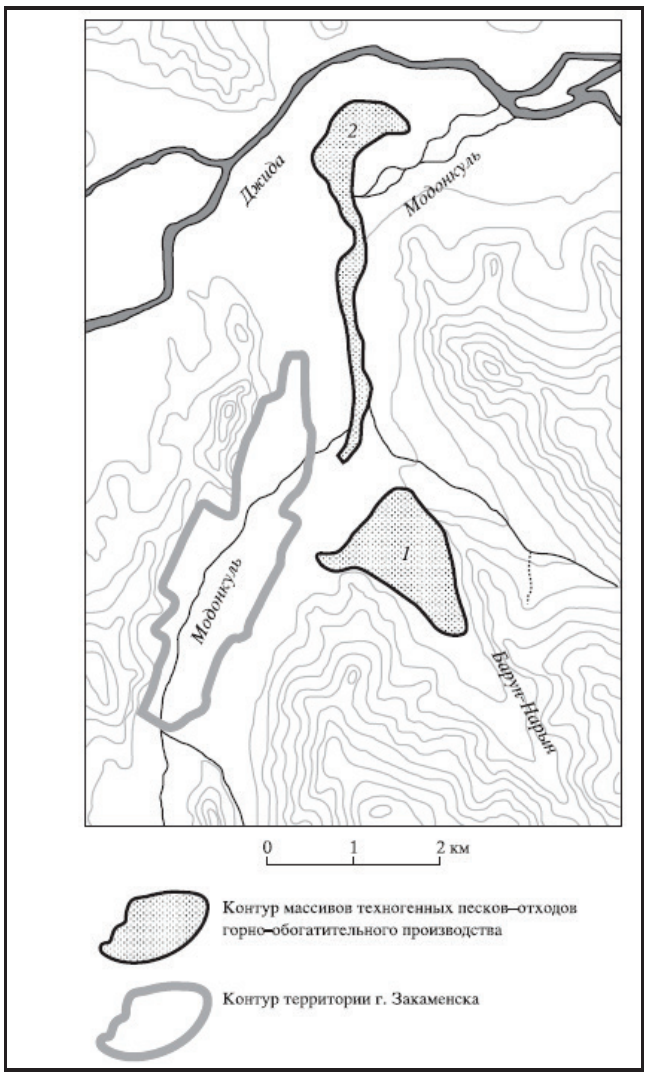

Рис. 1. Схема размещения техногенных песков на территории Джидинского волфрамо-молибденового комбината: 1 — хвостохранилище отходов переработки сульфидно-вольфрамовых руд руч. Барун-Нарын, 2 — дельтовые залежи р. Модонкуль (приводится по [Дорошкевич, Бардамова, 2016])

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:10, и температуре 293±1 К из водных растворов нитрата свинца с различными начальными концентрациями ионов свинца в диапазоне от 0,1 до 10 ммоль·л-1. При перемешивании и отстаивании заданное время составляет от 30 до 1 440 мин. Затем растворы отделяли от почвы фильтрованием (бумажный фильтр «синяя лента») и определяли в нем текущую концентрацию свинца. Концентрацию ионов свинца определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре «ICPE-9000 Shimadzu».

Растворы нитрата свинца заданной концентрации готовили растворением точных навесок Pb(NO3)2 квалификации «ч. д. а.» в дистиллированной воде.

Количество поглощенных ионов свинца рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{исх} - C_{равн})V}{m} A = \frac{(C_{исх} - C_{равн})V}{m}, \quad (1)$$

где А — величина адсорбции, ммоль·кг$^{-1}$;

$C_{исх.}$ — исходная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л$^{-1}$;

$C_{равн.}$ — концентрация иона металла в растворе в равновесном состоянии, ммоль·л$^{-1}$;

V — объем раствора, л;

m — масса сорбента, кг.

Степень извлечения ионов металлов (α, %) определили по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.})\cdot 100}{C_{исх.}} \alpha = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.})\cdot 100}{C_{исх.}}, \%. \quad (2)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d, л/г) находили следующим образом:

$$K_d = \left(\frac{C_{исх.} - C_{равн.}}{C_{равн.}}\right) \cdot \frac{V}{m} \frac{C_{исх.} - C_{равн.}}{C_{равн.}}) \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где m — масса сорбента, г.

Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра [Фролов, 1982]:

$$\frac{C_{равн.}}{A} \frac{C_{равн.}}{A} = \frac{1}{A_{max} K_L} \frac{1}{A_{max} K_L} + \frac{C_{равн.}}{A_{max}} \frac{C_{равн.}}{A_{max}}, \quad (4)$$

где A_{max} — максимальная сорбционная емкость, которая характеризует поглотительную способность сорбента, ммоль·кг$^{-1}$;

K_L — константа адсорбционного равновесия, характеризующая сродство адсорбата к сорбенту, л·ммоль$^{-1}$.

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения линейной зависимости lg A — lg $C_{равн.}$ и графического определения параметров K_F и $\frac{1}{n}$:

$$\lg A = \lg K_F + \frac{1}{n} \frac{1}{n} \lg C_{равн.}, \quad (5)$$

где K_F — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости;

$\frac{1}{n}$ — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент — сорбат.

Для расчета константы сорбции использовали модель псевдовторого порядка Хо и Маккея [Ho Y. S., 2006]. В интегрированной форме это уравнение может быть представлено следующим образом:

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 \cdot A_{равн}^2} + \frac{t}{A_{равн}} \quad \frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 \cdot A_{равн}^2} + \frac{t}{A_{равн}}, \quad (6)$$

где k_2 — константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, кг/ ммоль·мин;

А, $А_{равн.}$ — количество поглощенного ионов металла в момент времени t и состоянии равновесия, ммоль·кг$^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Характер распределения ионов ТМ, в том числе и свинца, определяется, прежде всего, свойствами песка (табл. 2).

Таблица 2

Показатели свойств техногенного песка

Глубина, см	Содержание фракций, %		pH водный	Обменные катионы, мг-экв/100 г		Гумус, %	P_2O_5	K_2O	Валовое содержание Pb, мг/кг
	< 0,001	<0,01		Ca^{2+}	Mg^{2+}		мг/100 г		
0 -15(17)	2	3	3,8	4,9	2,4	0,1	17,5	7,5	304

С. Г. Дорошкевич, И. В. Бардамовой установлено, что техногенные пески хвостохранилища отходов переработки сульфидно-вольфрамовых руд (руч. Барун-Нарын) и переотложенные в дельте р. Модонкуль по содержанию токсичных элементов относятся к экологически чрезвычайно опасной категорий [Дорошкевич, Бардамова, 2016]. Их фитотоксичность в отношении пророщенных на них растений различна. Так, пески хвостохранилища руч. Барун-Нарын относятся к II (высокому) классу токсичности, а пески дельтовой залежи р. Модонкуль — к IV (низкому) классу токсичности.

По нашим расчетам суммарное загрязнение исследуемых песков относительно 7 элементов (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn,), имеющих предельно-допустимые и ориентировочно-допустимые концентрации, равняется Zc=29 и уровень загрязнения оценивается как средний.

Тяжелые металлы в техногенных песках оказывают влияние и на содержание их в почвенном покрове прилегающей территории. Так, результаты эколого-геохимической оценки почвенного покрова в районе Джидинского вольфрамо-молибденового комбината по данным [Иванова, Куклина, 2016] показали превышение ПДК по никелю в 3–5, меди — 1,5–3, свинцу — 1,5–10, цинку — 2, кобальту — 3 раза.

По данным О. К. Смирновой, А. Е. Сарапуловой, свинец во всех исследованных ими образцах техногенных песков и в пробе почвы концентрируется в ионообменной форме, карбонатной фракциях и фракции оксидов железа и марганца [Смирнова, Сарапулова, 2008].

Результаты количественного определения валового содержания свинца в техногенном песке показывают, что его концентрация превышает имеющиеся ПДК почти в 10 раз и кларк в почве в 19 раз. Содержание подвижной формы составляет 9,1 мг/кг.

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции свинца исследуемым песком нами построена изотерма сорбции (рис. 2).

Как видно на рис. 2, при увеличении равновесной концентрации раствора угол наклона кривой уменьшается. Снижение углов наклона кривых фактически

отражает изменение величин коэффициентов распределения и свидетельствует о том, что с увеличением «степени загрязнения» сродство ТМ к твердой фазе почв уменьшается, а подвижность увеличивается. Так, коэффициенты распределения ионов свинца между твердой и жидкой фазами изменяются от 0,777 г/л ($C_{исх.}$ = 0,1 ммоль·л$^{-1}$) до 0,002 г/л ($C_{исх}$ = 5,0 ммоль·л$^{-1}$).

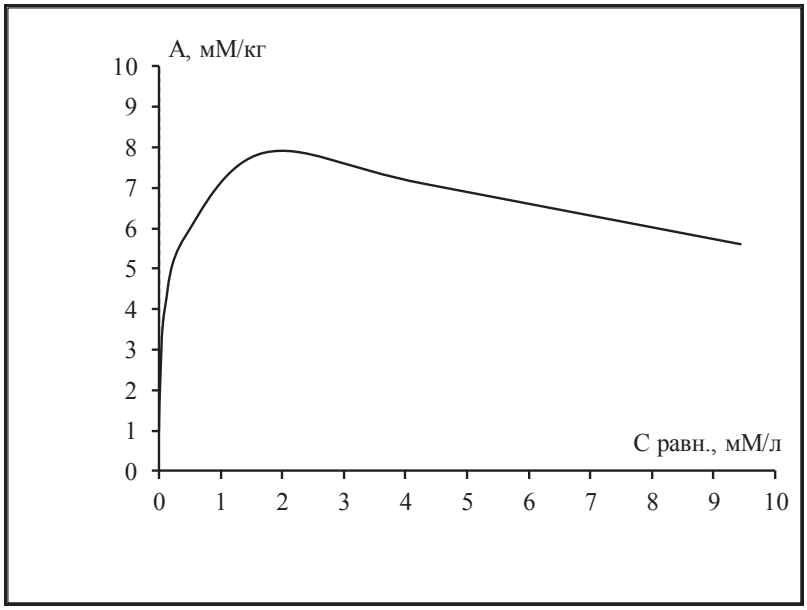

Рис. 2. Изотерма сорбции свинца техногенным песком из растворов $Pb(N0_3)_2$

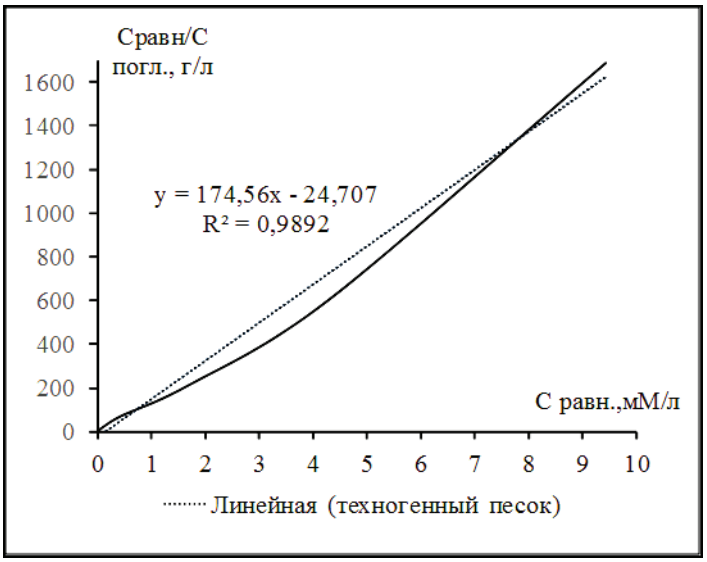

Рис. 3. Изотерма поглощения свинца техногенным песком из растворов $Pb(N0_3)_2$ в координатах уравнения Ленгрюма

Также с ростом равновесной концентрации снижается степень извлечения из раствора свинца от 98,7% ($C_{исх.}$=0,1 ммоль·л$^{-1}$) до 5,6% ($C_{исх.}$ = 10 ммоль·л$^{-1}$).

Адсорбция свинца на поверхности исследуемого техногенного песка в изученном диапазоне исходных концентраций (0,1–10,0 ммоль·л$^{-1}$) описывается изотермой Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 3, 4).

Для расчета параметров сорбции полученные данные были представлены в виде изотермов в линеаризованной форме (рис. 3, 4).

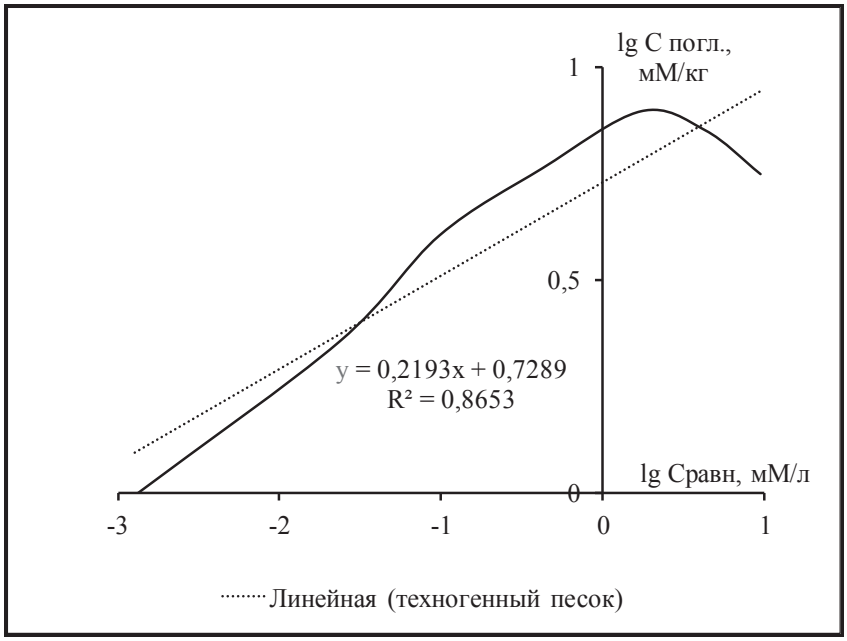

Рис. 4. Изотермы поглощения свинца техногенным песком из растворов $Pb(N0_3)_2$ в координатах уравнения Фрейндлиха

Нами были рассчитаны такие параметры сорбции, как A_{max}, KL, KF, $\frac{11}{nn}$, R^2 (табл. 3).

Таблица 3

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции свинца техногенным песком

Уравнение Ленгмюра			Уравнение изотермы Фрейндлиха		
A_{max}, ммоль·кг$^{-1}$	K_L, л·ммоль$^{-1}$	R^2	K_F, л·кг$^{-1}$	$\frac{1}{n}$	R^2
5,727	7,069	0,9892	5,357	0,2193	0,8653

Значения коэффициентов аппроксимации (R^2), приведенные в табл. 3, показывают, что сорбция свинца наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

Анализ табл. 3 показывает, что исследуемый песок характеризуется неоднородностью сорбционных центров и низкой сорбционной емкостью по отношению к свинцу.

Кинетика сорбции описывает течение химических процессов во времени и дает возможность теоретически интерпретировать механизм сорбции. Кинетические кривые адсорбции свинца исследуемым песком показаны на рис. 5 и 6.

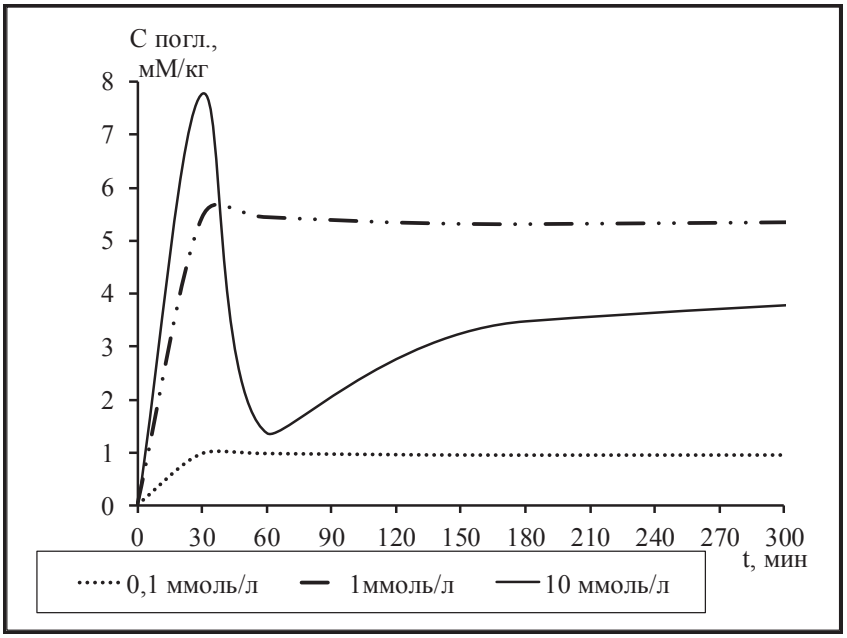

Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции свинца техногенным песком

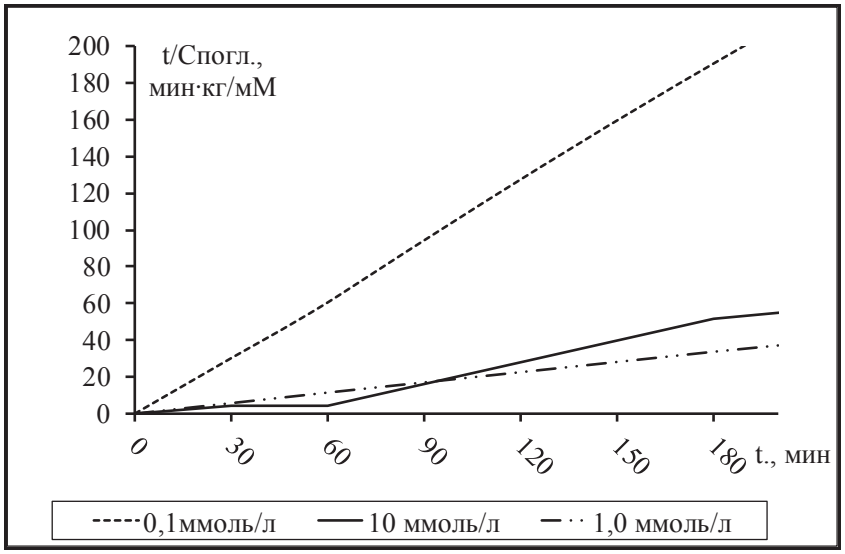

Рис. 6. Кинетика сорбции свинца техногенным песком в координатах уравнения псевдовторого порядка

Из рис. 5 и данных табл. 4 видно, что в первые 30 мин взаимодействия происходит адсорбция иона свинца песком с максимальной скоростью.

В данном временном интервале песком поглощается около 7,77–98,85 % свинца в зависимости от его исходной концентрации в растворе. Затем с течением времени наблюдается обратный процесс — переход металла из песка в фильтрат, и степень адсорбции снижается незначительно. Скорость поглощения свинца песком непостоянна и со временем постепенно убывает (табл. 4).

Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион металла — почва» в основном достигается после 24 часов контакта.

Таблица 4

Кинетические параметры адсорбции свинца техногенным песком при различных исходных концентрациях в уравнении псевдовторого порядка

Исходная концентрация ионов Pb^{2+}, ммоль/л	Константы скорости адсорбции, k, кг·ммоль$^{-1}$·мин$^{-1}$	Время установления адсорбционного равновесия, мин	Время контакта, мин	Степень извлечения, %
0,1	28,7694	1440	30	98,85
	0,2874		60	98,92
	0,1807		180	95,75
	0,5192		1440	98,73
1,0	0,0916	1440	30	54,30
	0,0465		60	54,39
	0,0108		180	53,07
	0,0304		1440	57,77
10,0	0,0213	1440	30	7,77
	0,0010		60	13,61
	0,0179		180	3,48
	0,0123		1440	5,60

Заключение

Рассчитанные параметры сорбции свинца позволяют количественно оценить поглотительную способность песка. Установлено что, модель Ленгрюма описывает сорбцию ионов свинца исследуемым песком с хорошим коэффициентом аппроксимации. Полученные данные показывают способность песка поглощать и депонировать до 80% техногенные выбросы ионов свинца при его концентрации в исходном растворе не более 0,5 ммоль·л$^{-1}$.

Процесс сорбции ионов свинца техногенным песком протекает быстро, равновесие достигается после 24 часов контакта. Основная часть поглощенных ионов свинца переходит из раствора в песок в течение первых 30 минут.

Кинетическая модель псевдовторого порядка описывает сорбцию ионов свинца исследуемым песком с хорошим коэффициентом аппроксимации (R^2= 0.9918–1.0). Из зависимости данного уравнения можно сделать вывод о том, что процесс сорбции ионов свинца лимитируется стадией химической реакции.

Литература

Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. 142 с.

Дорошкевич С. Г., Бардамова И. В. Фитотоксичность лежалых отходов обогащения сульфидно-вольфрамовых руд Джидинского месторождения (западное Забайкалье) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2016. № 3. С. 241–251.

Жукова Л. А., Гуламова Н. В., Глебова И. В. Основные закономерности кинетики сорбции ионов циркония серыми лесными почвами Центрального Черноземья // Известия ТСХА. 2008. Вып. 2. С. 25–31.

Иванова О. А., Куклина Т. С. Экологические последствия добычи вольфрамовых руд (на примере Закаменского района Республики Бурятия // Известия Сибирского отделения РАЕН. Секция наук о земле. 2016. № 3. С. 95–101.

Решение экологических проблем территории Джидинского вольфрамо-молибденового комбината [Электронный ресурс]. URL: https://vuzlit.ru/705392/reshenie_ekologicheskih_problem_territorii_dzhidinskogo_volframo_molibdenovogo_kombinata (дата обращения: 02.07.2019).

Родькина И. А., Самарин Е. Н, Ларионова Н. А. Влияние состава аутигенных пленок на сорбцию свинца в песках // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2009. № 3. С. 248–257.

Смирнова О. К., Сарапулова А. Е. Формы нахождения свинца, цинка, меди и молибдена в почвогрунтах и отходах обогащения руд Джидинских месторождений // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. Тр. II Всерос. симп. с междунар. участием и VIII Всерос. чтений памяти акад. А. Е. Ферсмана (24–27 ноября 2008 г.). Чита, 2008. С.118–121.

Фролов Ю. Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1982. 400 с.

Хажеева З. И. Водные ресурсы и геохимия речных вод, взвешенных веществ и донных отложений рек бассейна р. Селенга: автореф. дис. д-ра геол.-минерал. наук. Улан-Удэ, 2014. 40 с.

Ho Y. S. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems // Journal of Hazardous Materials. 2006. № 3(136). P. 681–689.

PARAMETERS OF LEAD SORPTION BY MAN-MADE SAND

S. B. Sosorova, E. G. Tsyrempilov, L. N. Boloneva, I. N. Lavrentyeva, V. L. Ubugunov

Soyolma B. Sosorova
Cand. Sci. (Biol.),
Institute for General and Experimental Biology SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
E-mail: soelma_sosorova@mail.ru

Enkhe G. Tsyrempilov
Cand. Sci. (Biol.),
Institute for General and Experimental Biology SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
E-mail: enhetsyrempilov@mail.ru

Lyudmila N. Boloneva
Cand. Sci. (Biol.),
Institute for General and Experimental Biology SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
E-mail: ldm-boloneva@mail.ru

Irina N. Lavrentyeva
Cand. Sci. (Biol.),
Institute for General and Experimental Biology SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
E-mail: lira1973@mail.ru

Vasiliy L. Ubugunov
Cand. Sci. (Biol.),
Institute for General and Experimental Biology SB RAS
6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia
E-mail: ubugunovv@mail.ru

The article describes the lead sorption by man-made sand carried out under static conditions in the territory of the former Dzhida tungsten-molybdenum plant (the Republic of Buryatia). In the adsorption experiment we have used a series of suspensions, from which aliquots were taken at fixed time intervals to determine the concentration of lead ions in them by atomic emission spectrometry. The main parameters of the Langrum and Freindlich equations are determined. It has been established that the Langrum model describes the sorption of lead ions by the studied sand with a good approximation coefficient. The calculated parameters of lead sorption make it possible to quantify the absorption capacity of sand. The data obtained show the ability of sand to absorb and deposit up technology-related emissions of lead to 80% when its concentration in the initial solution is not more than 0.5 mmol · l-1.
Lead ions sorption by industrial sand proceeds quickly, equilibrium is reached after 24 hours of contact. The main part of the absorbed lead ions (about 7.77–98.85%) passes from solution to sand during the first 30 minutes of interaction, depending on its initial concentration in the solution. The lead sorption rate is variable and maximal for the first few minutes. The second pseudoorder kinetic model describes the sorption of lead ions by the studied sand with a good approximation coefficient (R2 = 0.9918–1.0). From the dependence of this equation we can conclude that the sorption of lead ions is limited by the stage of a chemical reaction.
Keywords: lead; adsorption kinetics; sand; kinetic coefficient; Freundlich and Lengryum equations; second pseudoorder.