

УДК 661.183.124-034.268
DOI: 10.36979/1694-500X-2022-22-8-157-162

**АДСОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА
ПРИРОДНЫМИ И АВТОРСКИМИ СОРБЕНТАМИ**

Р.А. Апакашев, С.Ф. Усманов, М.С. Лебзин, В.В. Юрак, А.Н. Малышев

Аннотация. Исследования различных сорбентов, предназначенных для иммобилизации токсичных тяжелых металлов на антропогенных ландшафтах, становятся базовым условием, определяющим возможность широкого практического их применения при рекультивации нарушенных земель. Изучены доступные сорбенты, прежде всего из недорогих материалов. Исследованы сорбенты на основе торфа, диатомита и вермикулита методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на предмет оценки эффективности адсорбции тяжелого металла – хрома. Изучено влияние гранулирования сорбента, а также добавок осадка водоподготовки фильтровальной станции на эффективность адсорбции. Установлено, что наибольшую эффективность в отношении связывания трехвалентного хрома продемонстрировал торф нейтрализованный не гранулированный, а в отношении хрома шестивалентного – композитный сорбент торф-диатомит гранулированный. При этом отмечена возможность «зеленой» утилизации осадков водоподготовки в составе сорбентов для иммобилизации тяжелого металла.

Ключевые слова: природные сорбенты; тяжелые металлы; хром; рентгеновская флуоресцентная спектроскопия; торф; диатомит; вермикулит; осадки водоподготовки.

**ТАБИГЫЙ ЖАНА АВТОРДУК СОРБЕНТТЕР МЕНЕН
ХРОМ БИРИКМЕЛЕРИН АДСОРБЦИЯЛОО**

Р.А. Апакашев, С.Ф. Усманов, М.С. Лебзин, В.В. Юрак, А.Н. Малышев

Аннотация. Антропогендик ландшафттарда уулуу оор металлдарды иммобилизациялоо үчүн арналган түрдүү сорбенттерди изилдөө бузулган жерлерди рекультивациялоодо алардын кеңири практикалык колдонуу мүмкүнчүлүгүн аныктоочу негизги шарт болуп калат. Жеткиликтүү, баарынан мурда арзан материалдардан алынган сорбенттер изилденген. Оор металл – хромду адсорбциялоонун натыйжалуулугун баалоо үчүн торфтун, диатомиттин жана вермикулиттин негизиндеги сорбенттер рентген-флуоресценттик спектроскопия ыкмасы менен изилденген. Сорбент гранулдарынын, ошондой эле чыпка станциясынын суу тазалоочу чөкмөлөрүнүн адсорбциянын натыйжалуулугуна тийгизген таасири изилденген. Нейтралдаштырылган гранулдуу эмес торф үч валенттүү хромду, ал эми алты валенттүү хромго карата гранулдуу торф-диатомиттүү композит сорбенттин эң жогорку натыйжалуулукту көрсөткөнү аныкталды. Ошону менен бирге оор металлды иммобилизациялоо үчүн сорбенттердин курамындагы суунун тунмасын «жашыл» утилизациялоо мүмкүнчүлүгү белгиленди.

Түйүндүү сөздөр: табигый сорбенттер; оор металлдар; хром; рентгендик флуоресценттик спектроскопия; торф; диатомит; вермикулит; суунун тунмасы.

**ADSORPTION OF CHROMIUM COMPOUNDS
BY NATURAL AND AUTHOR'S SORBENTS**

R.A. Apakashev, S.F. Usmanov, M.S. Lebzin, V.V. Yurak, A.N. Malyshev

Abstract. The development of the mining and metallurgical complex on a global scale in the current growing demand for metals and energy resources is becoming the cause of technogenic pollution of an increasing amount of land. In this regard, studies of various sorbents intended for the immobilization of toxic heavy metals in anthropogenic landscapes are topical. The basic condition that determines the possibility of wide practical application of sorbents is their acceptable cost; therefore, available sorbents, primarily from inexpensive materials, were subject to study. Sorbents

based on peat, diatomite and vermiculite were studied by X-ray fluorescence spectrometry to assess the efficiency of adsorption of heavy metal - chromium. The effect of granulation of the sorbent, as well as the addition of sludge from the water treatment of the filter station, on the efficiency of adsorption was studied. As a result of the experiments, it was found that neutralized non-granular peat demonstrated the highest efficiency in terms of binding trivalent chromium, and granulated peat-diatomite composite sorbent in terms of hexavalent chromium. At the same time, the possibility of "green" utilization of water treatment sludge in the composition of sorbents for the immobilization of heavy metal was noted.

Keywords: natural sorbents; heavy metals; chromium; X-ray fluorescence spectrometry; peat; diatomite; vermiculite; water treatment sludge.

Введение. Растущие объемы добычи, переработки и транспортировки полезных ископаемых в России и мире способствуют увеличению количества нарушенных земель, что, в свою очередь, актуализирует разработку новых подходов и методов рекультивации антропогенно измененных территорий [1–3]. Основываясь на анализе мирового опыта, настоящая работа направлена на разработку и исследование различных гибридных материалов (сорбентов) с целью иммобилизации тяжелых металлов на антропогенных ландшафтах, а именно – иммобилизации хрома [4]. Разрабатываемые сорбенты планируются к использованию при реализации биологического этапа рекультивации нарушенных земель [5–7]. Одним из необходимых условий, определяющих возможность широкого практического применения сорбентов, является их приемлемая себестоимость. В связи с этим, целесообразно использовать в составе доступных сорбентов, прежде всего, недорогих материалов. Исходя из данного экономического критерия, в настоящем исследовании для тестирования сорбционной способности в отношении тяжелого металла были выбраны распространенные природные вещества – торф, диатомит, вермикулит, а также материал техногенного происхождения – осадки водоподготовки.

Материалы исследования. В исследованиях использовали:

1. Торф верховой нейтрализованный, фракционированный (фракция 0–10). Влажность торфа от 50 до 60 %, водородный показатель водной вытяжки (рН) 5,5–6,0, содержание гуминовых веществ 7,4–7,9 масс. %. Гуминовые вещества, входящие в состав торфа, способны связывать различные виды токсичных веществ, образуя прочные комплексные соединения с металлами [8].

2. Диатомит Камышловского месторождения (Российская Федерация, Свердловская область). Данный материал традиционно используется для создания силикатных вяжущих, наполнителей, содержащих кремний, активированных сорбентов, строительных и огнеупорных материалов, для модификации агрохимических свойств почв и т. п.

3. Вермикулит средней фракции (1–4 мм), вермикулит крупной фракции (5–10 мм). Вермикулит – минерал из группы гидрослюды, при термической обработке превращающийся в сыпучий чешуйчатый материал. Вермикулит улучшает структуру почвы, поглощает избыточную влагу, разрыхляет и повышает воздухопроницаемость грунта. Является отличным дренажным и мульчирующим материалом. Широко применяется в комнатном, приусадебном и сельскохозяйственном растениеводстве.

Смешиванием торфа, диатомита и вермикулита готовили сорбенты с различным массовым соотношением компонентов (таблица). Из части полученной смеси формировали гранулы в шнековом грануляторе с дальнейшей сушкой в сушилке барабанного типа при температуре 80 °С. Температурную обработку заканчивали при достижении влажности гранул 25 %.

4. Осадки водоподготовки Западной фильтрационной станции г. Екатеринбург, образованные шламами опорожнения отстойников и промывки фильтров. Осадки водоподготовки городских фильтровальных станций обладают физическими и химическими свойствами, потенциально предоставляющими возможность рационального повторного использования и «зеленой» утилизации [9, 10].

Осадки водоподготовки по своим свойствам подобны органоминеральным коллоидам, состоящим преимущественно из гумусовых веществ, осажденных форм гидроксидов железа и алюминия, а также оксида марганца. Известно, что осадки водоподготовки могут выступать в роли стабилизатора тяжелых металлов [11].

5. Модельные токсиканты – растворы солей классификации «чда», содержащих хром различной валентности: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для приготовления каждого раствора навеску соли растворяли в мерном цилиндре. Из полученного исходного раствора путем разведения готовили растворы с меньшей концентрацией. Точную концентрацию раствора устанавливали методом, используемым для определения концентрации изучаемого иона тяжелого металла в растворе до и после адсорбции.

Состав сорбентов, использованных для исследования эффективности сорбционных свойств, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав сорбентов

№ п/п	Шифр	Гранулометрический состав	Материальный состав	Пропорции при естественной влажности, масс. %
1	ТД _{гр}	Гранулированный	Торф-диатомит	50/50
2	ТД _{нгр}	Не гранулированный		
3	Верм кф	Пластины	Вермикулит крупной фракции	100
4	Верм сф	Пластины	Вермикулит средней фракции	
5	Диат	Мука	Диатомит	100
6	ТДВ _{гр}	Гранулированный	Торф-диатомит-вермикулит	60/30/10
7	ТДВ _{нгр}	Не гранулированный		
8	Т _{гр}	Гранулированный	Торф	100
9	Т _{нгр}	Не гранулированный		
10	ТДОВ _{гр}	Гранулированный	Торф-диатомит-осадки водоподготовки	50/20/30
11	ТДОВ _{нгр}	Не гранулированный		
12	ОВ	Не гранулированный	Осадки водоподготовки (обезвоженные)	100

Методы исследования. Исследование сорбционных свойств сорбентов проводили в статических условиях при комнатной температуре. Навески сорбентов массой 25,00 г помещали в стеклянные колбы. В колбы с помощью мерного цилиндра приливали 300,0 мл раствора соли тяжелого металла с исходной концентрацией. По истечении 72 ч контакта компонентов системы «сорбент – раствор соли тяжелого металла», растворы из колб фильтровали через бумажный фильтр средней плотности. Для определения концентрации хромсодержащих ионов в растворах до и после адсорбции использовали метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Анализ проводили с помощью рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС G».

При выполнении анализа в качестве градуировочных образцов использовали стандартные растворы соответствующих солей. Стандартные растворы готовили по точной навеске исходного вещества, растворимой в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Для взятия навески использовали аналитические электронные весы марки ALC-210d4, обеспечивающие точность взвешивания $\pm 0,0001$ г. Погрешность рентгенофлуоресцентного анализа варьирует в пределах 0,2–3 %.

Результаты исследования

1. При исследовании сорбционных свойств сорбентов: гранулированный торф-диатомит, не гранулированный торф-диатомит, вермикулит крупной фракции, вермикулит средней фракции – были получены следующие результаты.

В отношении иммобилизации ионов Cr^{3+} исследованными сорбентами отмечены значения адсорбции, соответствующие извлечению из раствора до 30 % от исходного содержания тяжелого металла. Такие значения адсорбции иона Cr^{3+} наблюдали для сорбента торф-диатомит в гранулированном состоянии, а также для вермикулита крупной и средней фракции (26,9, 19,5 и 26,6 % соответственно).

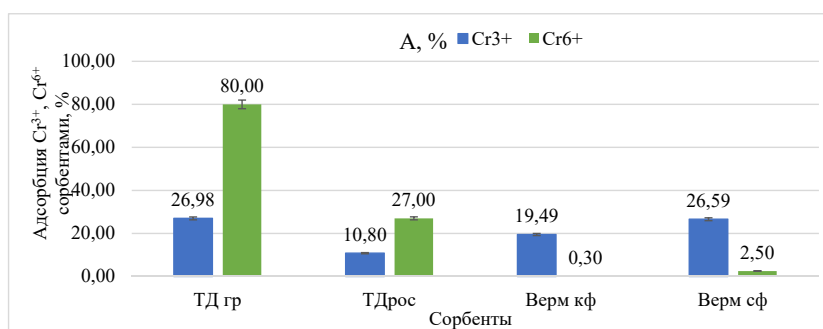


Рисунок 1 – Адсорбция ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺ сорбентами: гранулированный торф–диатомит; не гранулированный торф-диатомит; вермикулит крупной фракции, вермикулит средней фракции.
А – доля ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺ связанных сорбентом из раствора, %

В меньшей мере адсорбировал ионы Cr³⁺ не гранулированный сорбент торф-диатомит (10,8 %) (рисунок 1).

В отношении адсорбции иона Cr⁶⁺ (в составе бихромат иона Cr₂O₇²⁻) отмечены более высокие значения адсорбции (рисунок 1). Из них максимальное значение адсорбции шестивалентного хрома (80 %) выявлено в случае гранулированного сорбента торф-диатомит. Меньшее значение адсорбции (27 %) наблюдали в случае не гранулированного сорбента торф-диатомит. Минимальное из наблюдавшихся значений адсорбции ионов Cr⁶⁺ отмечено для вермикулита большой и средней фракции (0,3 и 2,5 % соответственно).

Наибольшую эффективность в отношении связывания ионов Cr³⁺ и Cr⁶⁺ (27,0 и 80,0 % соответственно) проявляет гранулированный сорбент торф-диатомит. Одинаковую эффективность адсорбции на уровне 27 % показал вермикулит средней фракции в отношении иона Cr³⁺ и сорбент торф-диатомит в россыпи в отношении иона Cr⁶⁺ (в составе бихромат-иона Cr₂O₇²⁻).

2. При исследовании сорбентов: гранулированный торф-диатомит-вермикулит, не гранулированный торф-диатомит-вермикулит, торф гранулированный, торф не гранулированный – были получены результаты, представленные на рисунке 2. Как видно на рисунке, в отношении адсорбции ионов Cr³⁺ наблюдаются высокие, выше 80 %, и средние, выше 30 % значения адсорбции. Максимальные значения адсорбции ионов Cr³⁺ отмечены в случае торфа гранулированного и не гранулированного (84 и 93 % соответственно). Менее эффективную адсорбцию проявляет торф-диатомит-вермикулит в гранулированном и не гранулированном состоянии (36 и 49 % соответственно).

В отношении адсорбции ионов Cr⁶⁺ (рисунок 2) максимальное значение (70 %) наблюдали в случае не гранулированного торфа. Меньшая эффективность адсорбции отмечена для гранулированного сорбента торф-диатомит-вермикулит, не гранулированного сорбента торф-диатомит-вермикулит и гранулированного торфа (37, 23 и 26 % соответственно).

3. Для исследования возможности «зеленой утилизации» техногенных осадков водоподготовки путем их включения в состав сорбентов тяжелых металлов, в настоящей работе были протестированы следующие гибридные сорбенты: гранулированный торф-диатомит-осадки водоподготовки, не гранулированный торф-диатомит-осадки водоподготовки, гранулированные осадки водоподготовки. Полученные результаты исследований представлены на рисунке 3.

В результате проведенных исследований установлено (рисунок 3), что в отношении адсорбции ионов Cr³⁺ осадки водоподготовки проявляют высокую иммобилизирующую эффективность, связывая 92 % ионов тяжелого металла. Повышение примерно в три раза эффективности связывания иона тяжелого металла также отмечено при добавлении осадков водоподготовки к сорбенту торф-диатомит, как в гранулированном, так и не гранулированном состоянии.

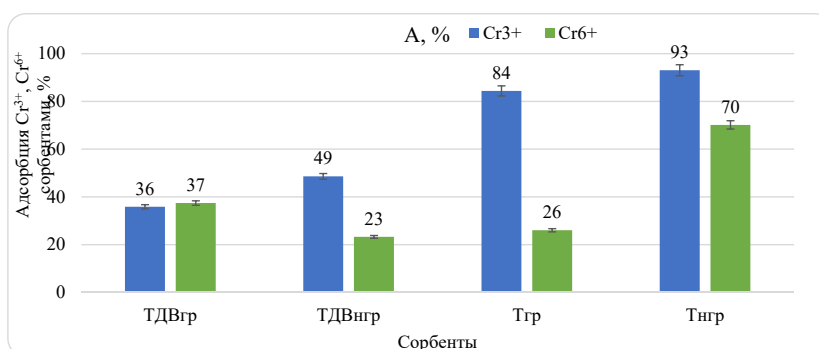


Рисунок 2 – Адсорбция ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺ сорбентами: гранулированный торф-диатомит-вермикулит; не гранулированный торф-диатомит-вермикулит; торф гранулированный, торф не гранулированный.
А – доля ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺ связанных сорбентом из раствора, %

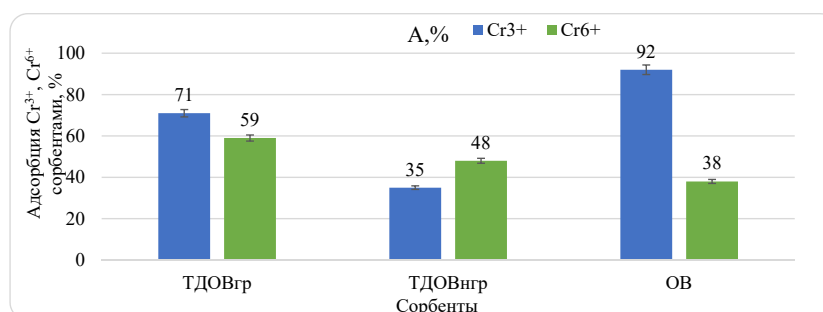


Рисунок 3 – Адсорбция ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺ сорбентами: гранулированный торф-диатомит-осадки водоподготовки; не гранулированный торф-диатомит-осадки водоподготовки; осадки водоподготовки.
А – доля ионов Cr³⁺, Cr⁶⁺, связанных сорбентом из раствора, %

В отношении связывания ионов Cr⁶⁺ осадки водоподготовки проявляют более чем в два раза меньшую эффективность в сравнении с адсорбцией иона Cr³⁺. При этом соответствующее изменение эффективности адсорбции иона Cr⁶⁺ гранулированным и не гранулированным сорбентом торф-диатомит при добавлении осадков водоподготовки не столь существенно. Наиболее вероятной причиной высокой эффективности осадков водоподготовки в отношении иммобилизации ионов Cr³⁺ представляется наличие в составе осадков как гидроксильных групп OH⁻, так и остатков химических реагентов, в том числе солей, используемых при водоподготовке. Эти условия способствуют образованию основных солей хрома (III), являющихся труднорастворимыми [11].

Выводы. Методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии проведено исследование по тестированию природных и авторских сорбентов на предмет адсорбции ионов Cr³⁺ и Cr⁶⁺. Изучена эффективность иммобилизации ионов хрома сорбентами, содержащими торф, диатомит, вермикулит и осадки водоподготовки фильтровальной станции. Наибольшая эффективность адсорбции ионов Cr³⁺ установлена в случае торфа не гранулированного (93 %), а в отношении ионов Cr⁶⁺ – в случае гранулированного сорбента торф-диатомит (80 %).

Высокая эффективность адсорбции в отношении иона Cr³⁺, не уступающая соответствующему показателю для не гранулированного торфа, отмечена для осадков водоподготовки. Установлена возможность использования осадков водоподготовки в составе гибридных сорбентов для иммобилизации ионов Cr³⁺ и Cr⁶⁺. Дополнительно осадки водоподготовки могут служить источником микроэлементов

для растений, необходимых для биологического этапа рекультивации нарушенных земель. Ремедиационный потенциал осадков водоподготовки может быть усилен совместным применением с природным торфом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-24-20102, <https://rscf.ru/project/22-24-20102/>, при финансовой поддержке Правительства Свердловской области.

Поступила: 23.05.22; рецензирована: 06.06.22; принята: 08.06.22.

Литература

1. Евдокимов С.И. Ликвидация накопленного экологического ущерба / С.И. Евдокимов, Т.Е. Герасименко, Ю.В. Дмитрак // Устойчивое развитие горных территорий. 2019. Т. 11, № 2(40). С. 238–248. DOI: 10.21177/1998-4502-2019-11-2-238-248.
2. Селезнев А.А. Тяжелые металлы в грунтах на территории г. Екатеринбурга / А.А. Селезнев, А.В. Климшин // Известия Уральского госуд. горного ун-та. 2020. Вып. 1(57). С. 96–104. DOI: 10.21440/2307-2091-2020-1-96-104.
3. Birgit Claus Henn. Prenatal Arsenic Exposure and Birth Outcomes among a Population Residing near a Mining-Related Superfund Site / Birgit Claus Henn, Adrienne S. Ettinger, Marianne R. Hopkins // Environmental Health Perspectives. 2016. Aug; Vol. 124. No 8. DOI: 10.1289/ehp.1510070.
4. Wu J.H. Shape-controlled synthesis of well-dispersed platinum nanocubes supported on graphitic carbon nitride as advanced visible-light-driven catalyst for efficient photoreduction of hexavalent chromium / J.H. Wu, F.Q. Shao, S.Y. Han, et al. // J. Colloid Interface Sci. 2019;1(535):41–49. DOI:10.1016/j.jcis.2018.09.080.
5. Юрак В.В. Сорбент-ориентированный метод детоксикации почв от тяжелых металлов / В.В. Юрак, Р.А. Апакашев, Н.Г. Валиев, М.С. Лебзин // Устойчивое развитие горных территорий. 2021. Т. 13. № 1 (47). С. 135–150. DOI: 10.21177/1998-4502-2021-13-1-135-150.
6. Дмитриева Е.Д. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов / Е.Д. Дмитриева, К.В. Сюндюкова, М.М. Леонтьева, Н.Н. Глебов // Ученые записки Казанского ун-та. Серия естественные науки. 2017. Т. 159. № 4. С. 575–588.
7. Никитин С.Н. Влияние диатомита на содержание тяжелых металлов в почве и в зерне озимой пшеницы / С.Н. Никитин // Достижения науки и техники АПК. 2015. Т. 29. № 10. С. 43–45.
8. Ли С.П. Влияние фульвокислот на подвижность ионов Pb²⁺ и Cd²⁺ / С.П. Ли, Э.М. Худайбергенова, Р.А. Жаркынбаева // Вестник КРСУ. 2021. Т. 21. № 12. С. 106–111.
9. Апакашев Р.А. Рекультивация нарушенных земель с использованием техногенных осадков водоподготовки / Р.А. Апакашев, О.М. Гуман, Н.Г. Валиев // Устойчивое развитие горных территорий. 2020. Т. 12. № 2(44). С. 229–236. DOI: 10.21177/1998-4502-2020-12-2-229-236.
10. Turner T. Potential Alternative Reuse Pathways for Water Treatment Residuals: Remaining Barriers and Questions – a Review / T. Turner, R. Wheeler, A. Stone, I. Oliver // Water, Air, and Soil Pollution. 2019. Vol. 230.
11. Орлов Ю.Ф. Расчет и экспериментальная проверка выбора условий наиболее полного осаждения гидроксида хрома из водных растворов / Ю.Ф. Орлов, Е.И. Белкина, Н.А. Рушина // Экология и промышленность России. 2014. № 7. С. 52–55.