
Процессы, методы и аппараты в химической технологии

УДК 556.388:550.424

Иммобилизация алюминия на карбонатном геохимическом барьере

© Авторы, 2018

© ООО «Издательство «Радиотехника», 2018

А.В. Савенко – к.г.н., ст. науч. сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

В.С. Савенко – д.г.-м.н., профессор, вед. науч. сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова

Экспериментально изучена иммобилизация растворенного алюминия на карбонатном геохимическом барьере. Установлено, что при взаимодействии карбоната кальция (кальцита, составляющего основную массу известняков) с кислыми алюминий-содержащими водными растворами происходит иммобилизация алюминия в форме труднорастворимого гидроксида с эффективностью 99,97...100%. Выявлено, что остаточная концентрация алюминия в растворе (~0,01 мг/л) на порядок ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (0,2...0,5 мг/л) и в четыре раза меньше ПДК для рыбохозяйственных водоемов (0,04 мг/л). Показано, что искусственные геохимические барьеры на основе карбонатных пород (известняков) могут применяться для предотвращения загрязнения окружающей среды алюминием, поступающим с кислыми водами из природных или антропогенных источников.

Ключевые слова: растворенный алюминий, карбонат кальция, иммобилизация, искусственные геохимические барьеры.

Immobilization of dissolved aluminum at the carbonate geochemical barrier was experimentally studied. It was established that immobilization of aluminum in the form of low-solubility hydroxide with efficiency of 99.97...100% is carried out at the interaction between calcium carbonate (calcite making a groundmass of limestones) and acid aluminum-containing water solutions. Residual concentration of aluminum in solution (~0.01 mg/l) is on the order below maximum allowable concentration (MAC) for waters of drinking-household and cultural-social purpose (0.2...0.5 mg/l) and in 4 times less than the MAC for fishery water bodies (0.04 mg/l). It was shown that artificial geochemical barriers on the basis of calcareous rock (limestones) can be applied to prevention of environmental pollution by the aluminum inflowing with acid waters from natural or anthropogenic sources.

Keywords: dissolved aluminum, calcium carbonate, immobilization, artificial geochemical barriers.

В последние годы при проведении мониторинга окружающей среды и разработке различных природоохранных мероприятий большое внимание уделяется содержанию растворенного алюминия в природных водах, а также факторам, его контролирующим. Причиной такого повышенного интереса стало обнаружение сильного токсического воздействия растворенного алюминия на растения, животных и человека, у которого он способствует развитию болезни Альцгеймера [1]. В России предельно допустимая концентрация (ПДК) алюминия для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения в настоящее время установлена на уровне 0,2...0,5 мг/л [2]; для вод рыбохозяйственных водоемов эта величина на порядок ниже и составляет 0,04 мг/л [3]. Природный региональный фон растворенного алюминия в поверхностных и особенно в подземных водах часто незначительно отличается от ПДК [4], поэтому даже не очень мощные источники алюминия могут представлять существенную экологическую опасность для водных объектов. К таким источникам относятся, в частности, сильноокислые шахтные воды рудных и угольных месторождений, в которых концентрация растворенного алюминия достигает нескольких г/л [5].

Одним из эффективных способов борьбы с загрязнением окружающей среды является создание искусственных геохимических барьеров. Как известно, водная миграция алюминия резко возрастает в сильноокислых и щелочных условиях, тогда как в слабощелочной-слабокислой среде интенсивность водной миграции алюминия минимальна [6]. Искусственные геохимические барьеры на основе карбонатных пород позволяют снизить до уровня ПДК концентрации растворенных форм тяжелых металлов [7, 8]. Поскольку при взаимодействии кислых растворов с избыточными количествами карбонатных минералов происходит полная нейтрализация свободных сильных кислот и pH принимает значения 7,5...8,0, можно ожидать, что иммобилизация алюминия будет столь же эффективна.

Цель работы – экспериментально изучить иммобилизацию растворенного алюминия в процессе нейтрализации кислых вод кальцитом, составляющим основную массу известняков – наиболее распространенных в земной коре карбонатных осадочных пород.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали карбонат кальция марки «х.ч.», который по данным рентгенофазового анализа соответствовал кальциту, а также смешанные растворы серной кислоты и сульфата алюминия. Концентрация H_2SO_4 во всех опытах была одинаковой (0,01 N); содержание алюминия в разных сериях экспериментов изменялось, составляя 47,4, 128 и 231 мг/л (рисунок).

В пластиковые емкости вводили по 200 мл смешанных растворов $H_2SO_4-Al_2(SO_4)_3$ и добавляли разные навески (0,1...2 г) карбоната кальция. При периодическом перемешивании опыты продолжались до установления постоянных значений pH, после чего растворы отфильтровывали через запаренные плотные бумажные фильтры «синяя лента». В фильтрате измеряли величину pH потенциометрическим методом с точностью $\pm 0,005$ ед. и концентрацию растворенного алюминия спектрофотометрическим методом с эриохромцианином [9] с относительной погрешностью $\pm 3\%$.

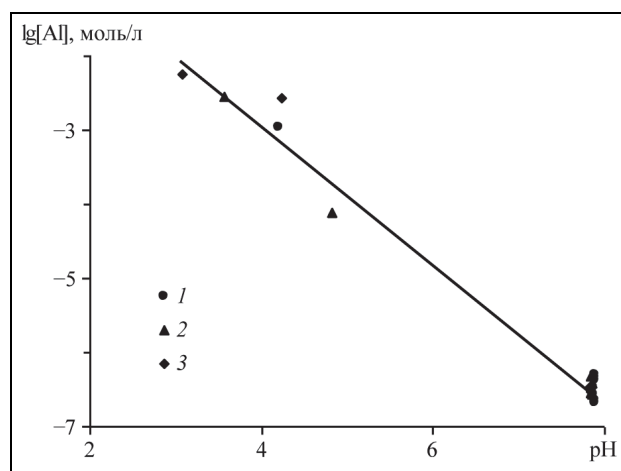
Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов приведены в таблице. Во всех трех сериях опытов с разными исходными концентрациями растворенного алюминия после нейтрализации свободной и гидролитической кислотности (при содержании $CaCO_3 \geq 2$ г/л) остаточная (равновесная) концентрация алюминия имеет практически постоянное значение, равное $0,009 \pm 0,002$ мг/л. При этом также достигается постоянство величины pH: $7,85 \pm 0,02$. Иммобилизация алюминия на карбонате кальция происходит с максимально высокой эффективностью (99,97...100%), в результате чего остаточная концентрация алюминия в растворе ($\sim 0,01$ мг/л) на порядок ниже регламентируемой ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и в четыре раза меньше ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Интересно, что зависимость логарифма остаточной концентрации растворенного алюминия от величины pH имеет линейный вид с угловым коэффициентом, равным -1 , что формально соответствует реакции $Al(OH)_2^+ + H_2O = Al(OH)_3 + H^+$.

Таблица. Иммобилизация алюминия при взаимодействии кислых алюминий-содержащих растворов с карбонатом кальция

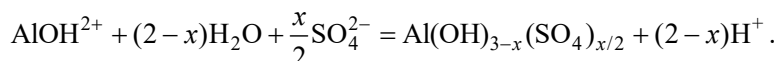
Содержание $CaCO_3$, г/л	pH	Концентрация Al^{3+} , мг/л		Удаление Al из раствора, %
		Исходная	Равновесная	
0	2,20	47,4	47,4	0
0,5	4,20	«	29,0	38,77
1,0	7,88	«	0,006	99,99
2,0	7,89	«	0,013	99,97
3,0	7,89	«	0,006	99,99
4,0	7,89	«	0,012	99,97
5,0	7,88	«	0,011	99,98
7,5	7,87	«	0,007	99,98
10,0	7,86	«	0,009	99,98
0	2,17	128	128	0
0,5	3,56	«	77,5	39,41
1,0	4,81	«	2,08	98,37
2,0	7,86	«	0,007	99,99
3,0	7,85	«	0,008	99,99
4,0	7,86	«	0,010	99,99
5,0	7,86	«	0,007	99,99
7,5	7,84	«	0,013	99,99
10,0	7,84	«	0,008	99,99
0	2,13	231	231	0
0,5	3,08	«	151	34,73
1,0	4,23	«	74,5	67,75
2,0	7,83	«	0,010	100,0
3,0	7,83	«	0,009	100,0
4,0	7,82	«	0,009	100,0
5,0	7,84	«	0,008	100,0
7,5	7,83	«	0,009	100,0
10,0	7,84	«	0,009	100,0



Графическое представление зависимости логарифма остаточной концентрации растворенного алюминия от величины pH с исходным содержанием алюминия в растворе: 1 – 47,4 мг/л; 2 – 128 мг/л; 3 – 231 мг/л

Однако, как следует из данных по константам устойчивости гидроксокомплексов алюминия [10], комплекс $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ преобладает в интервале $\text{pH} = 4,3 \dots 5,7$, тогда как при $\text{pH} < 4,0$ должен доминировать комплекс AlOH^{2+} , что соответствует реакции осаждения гидроксида алюминия с угловым коэффициентом -2 : $\text{AlOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$.

Указанное отличие наблюдаемой величины углового коэффициента от теоретического значения при $\text{pH} < 4,0$ может быть вызвано вхождением в твердую фазу гидроксида алюминия сульфат-ионов:



При $\text{pH} > 5,7$ в области преобладания электронейтральных гидроксокомплексов $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ осаждение гидроксида алюминия не должно сопровождаться изменением кислотности раствора: $\text{Al}(\text{OH})_3^0 = \text{Al}(\text{OH})_3$, но при вхождении в состав твердой фазы кальция будет иметь место зависимость концентрации алюминия от величины pH $(1-x)\text{Al}(\text{OH})_3^0 + x\text{Ca}^{2+} + 2x\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{OH})_{3-x} + 2x\text{H}^+$.

По-видимому, при осаждении гидроксида алюминия происходит захват как Ca^{2+} , так и SO_4^{2-} , что существенным образом искажает идеальную реакцию осаждения этой твердой фазы из водных растворов. Подтверждением данного предположения могут служить результаты проведенных авторами экспериментов по изучению растворимости гидроксидов алюминия в морской воде [11], где снижение концентрации растворенного алюминия с угловым коэффициентом -1 наблюдалось в интервале pH от 7,5 до 8,0.

Несмотря на не полностью выясненный химический механизм осаждения гидроксида алюминия в процессе нейтрализации кислых растворов карбонатом кальция, полученные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о высокой степени иммобилизации растворенного алюминия на карбонатном геохимическом барьере и о возможности его использования при проведении природоохранных мероприятий.

- При взаимодействии карбоната кальция (кальцита) с кислыми алюминий-содержащими водными растворами происходит иммобилизация алюминия в форме труднорастворимого гидроксида с эффективностью 99,97...100%.

Остаточная концентрация алюминия в растворе ($0,009 \pm 0,002$ мг/л) на порядок ниже ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ($0,2 \dots 0,5$ мг/л) и в четыре раза меньше ПДК для рыбохозяйственных водоемов ($0,04$ мг/л).

Искусственные геохимические барьеры на основе карбонатных пород (известняков) могут применяться для предотвращения загрязнения окружающей среды алюминием, поступающим с кислыми водами из природных или антропогенных источников.

Литература

1. Баикин В.Н. Биогеохимия. М.: Высшая школа. 2008. 423 с.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 74 с.
3. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (утв. приказом Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552). 153 с.
4. Брусиловский С.А. Методология и нормативно-правовые основы гидрохимического мониторинга. М.: Университетская книга. 2010. 60 с.
5. Табаксблат Л.С. Особенности формирования микроэлементного состава шахтных вод при разработке рудных месторождений // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 3. С. 364–376.
6. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель. 1999. 768 с.
7. Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Мустафин А.Г., Суюндуков Я.Т., Ковтуненко С.В., Красногорская Н.Н. Экологические технологии: применение карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжелых металлов из водных сред // Инженерная экология. 2006. № 2. С. 8–19.
8. Савенко А.В. Экспериментальное моделирование иммобилизации тяжелых металлов на карбонатном сорбционно-осадительном геохимическом барьере // Геохимия. 2016. № 8. С. 748–760.

9. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия. 1971. 375 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 447 с.
11. Савенко А.В., Савенко В.С. Растворимость гидроксида алюминия и формы нахождения растворенного алюминия в морской воде // Океанология. 2011. Т. 51. № 2. С. 242–245.
12. Коржавый А.П., Челенко А.В. Способы и технологии очистки пресной воды, загрязненной в современной техносфере // Наукоемкие технологии. 2015. Т. 16. № 9. С. 66–77.

Поступила 28 октября 2017 г.

Immobilization of aluminum at the carbonate geochemical barrier

© Authors, 2018

© Radiotekhnika, 2018

A.V. Savenko – Ph. D. (Geogr.), Senior Research Scientist, Lomonosov Moscow State University

E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

V.S. Savenko – Dr. Sc. (Geol.-Mineral.), Professor, Leading Research Scientist, Lomonosov Moscow State University

Immobilization of dissolved aluminum at the carbonate geochemical barrier was experimentally studied. It was established that immobilization of aluminum in the form of low-solubility hydroxide with efficiency of 99.97...100% is carried out at the interaction between calcium carbonate (calcite making a groundmass of limestones) and acid aluminum-containing water solutions. Residual concentration of aluminum in solution (~0.01 mg/l) is on the order below maximum allowable concentration (MAC) for waters of drinking-household and cultural-social purpose (0.2...0.5 mg/l) and in 4 times less than the MAC for fishery water bodies (0.04 mg/l). Relationship between the logarithm of residual concentration of dissolved aluminum and pH value in the interval 3.1...7.8 has a linear type with the angular coefficient equal -1 that formally according to reaction $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$.

However complex $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ prevails only in the interval of pH from 4.3 up to 5.7 whereas at $\text{pH} < 4.0$ and > 5.7 complexes AlOH^{2+} and $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ should dominate, respectively (the angular coefficient should take the values -2 and 0 , respectively). The deviation of observed angular coefficient from the theoretical values maybe caused by inclusion of SO_4^{2-} ions at $\text{pH} < 4.0$ and Ca^{2+} ions at $\text{pH} > 5.7$ in the solid phase of aluminum hydroxide. It was shown that artificial geochemical barriers on the basis of calcareous rock (limestones) can be applied to prevention of environmental pollution by the aluminum inflowing with acid waters from natural or anthropogenic sources.

References

1. Bashkin V.N. Biogeoimiya. M.: Vysshaya shkola. 2008. 423 s.
2. GN 2.1.5.1315-03. Predel'no dopustimy'e koncentraczii (PDK) khimicheskix veshchestv v vode vodny'x ob'ektov xozyajstvenno-pit'evogo i kul'turno-by'tovogo vodopol'zovaniya. 74 s.
3. Normativy' kachestva vody' vodny'x ob'ektov ry'boxozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativy' predel'no dopustimy'x koncentraczij vredny'x veshchestv v vodax vodny'x ob'ektov ry'boxozyajstvennogo znacheniya (utv. prikazom Minsel'xoza Rossii ot 13 dekabrya 2016 g. № 552). 153 s.
4. Brusilovskij S.A. Metodologiya i normativno-pravovy'e osnovy' gidroximicheskogo monitoringa. M.: Universitetskaya kniga. 2010. 60 s.
5. Tabaksblat L.S. Osobennosti formirovaniya mikroelementnogo sostava shaxtny'x vod pri razrabotke rudny'x mestorozhdenij // Vodny'e resursy'. 2002. T. 29. № 3. S. 364–376.
6. Perelman A.I., Kasimov N.S. Geoximiya landshafta. M.: Astreya. 1999. 768 s.
7. Pestrikov S.V., Isaeva O.Yu., Mustafin A.G., Suyundukov Ya.T., Kovtunen S.V., Krasnogorskaya N.N. E'kologicheskie texnologii: primeneniye karbonatnogo e'kologo-geoximicheskogo bar'era dlya udaleniya tyazhely'x metallov iz vodny'x sred // Inzhenernaya e'kologiya. 2006. № 2. S. 8–19.
8. Savenko A.V. E'ksperimental'noe modelirovaniye immobilizacii tyazhely'x metallov na karbonatnom sorbcionno-osaditel'nom geoximicheskom bar'ere // Geoximiya. 2016. № 8. S. 748–760.
9. Lur'e Yu.Yu. Unificirovanny'e metody' analiza vod. M.: Ximiya. 1971. 375 s.
10. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy ximii. M.: Ximiya. 1989. 447 s.
11. Savenko A.V., Savenko V.S. Rastvorimost' gidroksida alyuminiya i formy' naxozhdeniya rastvorennogo alyuminiya v morskoy vode // Okeanologiya. 2011. T. 51. № 2. S. 242–245.
12. Korzhavyj A.P., Chelenko A.V. Spособy' i texnologii ochistki presnoj vody', zagryaznennoj v sovremennoj texnosfere // Naukoemkie texnologii. 2015. T. 16. № 9. S. 66–77.