

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2024, Том 16, № 1 / 2024, Vol. 16, Iss. 1 <https://esj.today/issue-1-2024.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/75NZVN124.pdf>

1.6.21. Геоэкология (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Андреев, И. Д. Изучение сорбционных свойств гипса Хамхазского месторождения (Республика Хакасия) / И. Д. Андреев, С. В. Бортников // Вестник евразийской науки. — 2024. — Т. 16. — № 1. — URL: <https://esj.today/PDF/75NZVN124.pdf>

For citation:

Andreev I.D., Bortnikov S.V. Studying the sorption properties of gypsum of the Khakhaz field (Republic of Khakassia). *The Eurasian Scientific Journal*. 2024; 16(1): 75NZVN124. Available at: <https://esj.today/PDF/75NZVN124.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

Авторы выражают благодарность ООО «Оникс», ведущем свою деятельность на Хамхазском месторождении гипса в Аскизском районе Республики Хакасия, за предоставление материалов, а также за содействие в подготовке исследований по оценке сорбционной способности добываемого ими гипса

Андреев Илья Дмитриевич

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова», Абакан, Россия
E-mail: Deutsch12alles@yandex.ru

Бортников Сергей Валериевич

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова», Абакан, Россия
Заведующий кафедрой «Химии и геоэкологии»
Кандидат химических наук, доцент
E-mail: svb@khsu.ru

Изучение сорбционных свойств гипса Хамхазского месторождения (Республика Хакасия)

Аннотация. В работе представлены результаты эксперимента по изучению сорбционных характеристик гипса Хамхазского месторождения (Республика Хакасия). Измельченные порошки карьерного и обожжённого гипса исследовались на предмет поглощения органических окрашенных веществ — фуксина и метиленового синего. Поглощение красителя зафиксировано во всех случаях, при этом, исходная (необожжённая) форма гипса обнаружила на порядок более эффективную адсорбцию исследуемых веществ.

Ключевые слова: гипс; Республика Хакасия; Хамхазское гипсовое месторождение; сорбционные материалы; адсорбция; органические загрязнители

Введение

Гипс по своему химическому составу представляет собой кристаллогидрат сульфата кальция. Традиционной сферой применения данного природного сырья является использование его в качестве связующего вещества в производстве строительных материалов. В то же время, особенности строения этого природного минерала и характер его взаимодействия с водой позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала для получения сорбционных продуктов для очистки различного вида химического загрязнения окружающей среды. Слоистая структура гипса должна быть способна удерживать большой спектр опасных веществ, в том числе органической природы [1].

Существует волокнистая разновидность гипса, называемая селенитом, а также зернистая — алебастр. Минерал имеет осадочное, низкотемпературно-гидротермальное происхождение, может быть обнаружен в карстовых пещерах или сольфатарах [2].

Строение кристаллической решетки гипса слоистое, оно характеризуется строго однозначным расположением атомов; две анионные группы SO_4^{2-} , связанные с ионами Ca^{+2} , образуют двойные слои, между которыми расположены молекулы воды. Каждый ион Ca^{+2} окружен шестью ионами кислорода из анионов SO_4^{2-} и двумя молекулами воды. Каждая молекула воды связывает ион Ca^{+2} с одним ионом кислорода того же двойного слоя и с одним ионом кислорода соседнего двойного слоя (рис. 1).

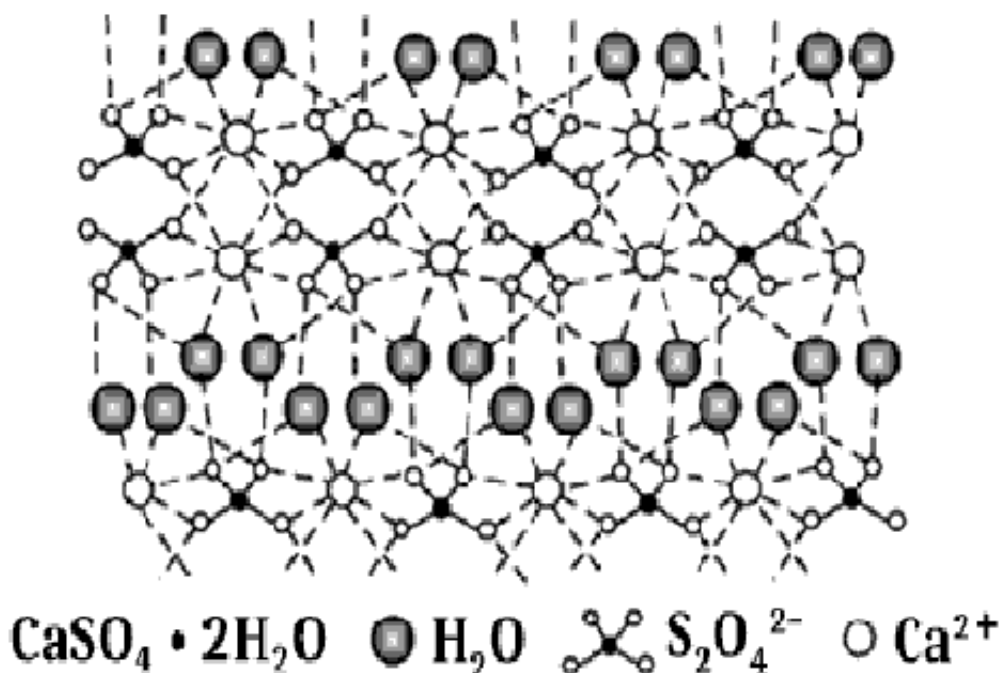


Рисунок 1. Кристаллическая решётка гипса¹

Основные области применения гипса — строительство и медицина. Но есть и меньше освоенные сферы использования, например, такие как сельское хозяйство, когда гипс используют как удобрение, позволяющее удалить из почвенного ионообменного комплекса избыток подвижных катионов натрия, что улучшает физические и агрохимические свойства почвы [3].

В литературе встречаются исследования по использованию гипса в качестве носителя сорбирующего материала. В частности, сорбент на основе гипса успешно исследован в процессе удаления фтора из сульфатных цинковых растворов, образуемых при производстве цинка [4]. Процесс сопровождается высвобождением активных ионов кальция и связыванием фторид-ионов путём образования фторида кальция. Согласно проведённым исследованиям наиболее подходят по поверхностным характеристикам и физико-химическим свойствам гипсы, для использования их в качестве носителя для акаганеита, при очистке растворов от фтора. Использование акаганеита без носителя в качестве сорбента фтора продемонстрировало наименьшее извлечение ($\leq 11\%$) и ёмкость по фтору (0,31–0,5 мг/г).

¹ Физико-химические основы получения вяжущих веществ / Дегидратация гипса. Гипсовые вяжущие [Электронный ресурс] URL: https://ozlib.com/1008462/tehnika/fiziko_himicheskie_osnovy_polucheniya_vyazhushchih_veschestv (Дата обращения: 07.03.2023).

Акаганеит совместно с гипсом показал отличные характеристики по сорбции фтора (очистка раствора от фтор-ионов составила до 98,2 %, при расходе сорбента в объёме 40 г/дм³) [4].

В работе [5] изучена возможность ремедиации загрязнённых фторидом натрия почв с помощью природных сорбентов-мелиорантов.

Описан модельный эксперимент для оценки эффективности применения мелиорантов в загрязнённой фторидом натрия почве посредством анализа активности окислительно-восстановительных и гидролитических почвенных ферментов.

Показано, что внесение сорбентов (гипса и угля активированного) в загрязнённые фторидом натрия почвы активизирует их ферментативную активность, что свидетельствует о возможности их применения для восстановления загрязнённых фторидами почв.

Имеются сведения по потенциалу использования глиногипсов в виде сорбирующих материалов, по отношению к нефтяным загрязнениям, находящимся в почвенном покрове. Так, в работе [6] исследовалась нефтеёмкость глиногипса в статических условиях.

В отношении материала к загрязнителю 1 к 1, ёмкость сорбента составила 1,373 г/г, при этом, для выхода на данный уровень нефтеёмкости нужно было не более 15 мин. С увеличением времени взаимодействия, количество поглощённой нефти не возрастало. Также была смоделирована система загрязнённая почва нефтью-гипс.

На 100 г почвы вносилось 20 мл нефти, далее помещали сорбент в соотношении 1:1. Степень извлечения нефтепродуктов изучалась спустя 1, 4, 7, 10, 14, 17, 21 день нахождения сорбента в почве. Таким образом, спустя 1 день, степень извлечения нефти достигла 21,6 %, на 10 день — 56,92 %, а достигла своего максимума на 17 день, составив 59,24 %. Дополнительные 4 дня (17–21 день), особо на ситуацию не повлияли — 59,24 % против 59,26 % [6].

Группой японских учёных была установлена возможность снижения содержания свинца и мышьяка в загрязнённом растворе и почвах, с помощью композиции ферригидрита и гипса [7].

В исследовании [8], проведён эксперимент по адсорбции кадмия и свинца в водных растворах гипсом. В результате были получены данные с поглощающей способностью гипса, которые были равны 550 мг/г для Pb(II) и 145 мг/г для Cd(II).

Учёными из США была предпринята попытка использовать гипс используемый в технологиях десульфуризации дымовых выбросов от угольных электростанций, в виде сорбента по отношению к ионам фосфора, который представлял собой побочный продукт с высокой чистотой гипса (99,6 %).

Выбор именно этого продукта обуславливается его доступностью, а также его высоким потенциалом к вторичному использованию.

По результатам экспериментов были установлены границы эффективности сорбционного материала, которые составили от 14,3 % до 82,1 % поглощения фосфора из водной среды, в зависимости от концентрации фосфора в растворе [9].

Материалы и методы исследования

В работе использовался гипс Хамхазского гипсового месторождения Аскизского района Республики Хакасия, а также гипс вышеуказанного месторождения, но прошедшего процедуру обжига, методом прокаливания при 160°C [10].

Моделирование системы гипс-органический краситель в водной среде

Приготовление раствора фуксина ($C_m = 0,00008$ моль/л).

Навеску фуксина массой 0,135 г помещали в мерную колбу на 500 мл приливали воду до метки мерной колбы.

Приготовление раствора метиленового синего ($C_m = 0,000014$ моль/л).

Навеску метиленового синего массой 0,0022 г поместили в мерную колбу объемом 500 мл, прилили 100 мл дистиллированной воды, перемешали и довели дистиллированной водой до метки мерной колбы.

Моделирование системы гипс-краситель.

В два стаканчика объемом 30 мл насыпали навески массой 1 г сырого (необожжённого) гипса и обожжённого, соответственно, далее, до отметки 25 мл доливали исследуемые красители.

Определения концентрации красителя в растворе

Построение калибровочного графика фуксина: готовили серию растворов фуксина методом последовательного разбавления 0,0008; 0,0004; 0,0002; 0,0001; 0,00005; 0,000025; 0,0000125 моль/л. Измеряли коэффициент поглощения световой волны на фотоэлектроколориметре каждого раствора при длине волны в 490 нм и толщине светопропускаемого слоя 10 мм. Строили график зависимости коэффициента поглощения световой волны от концентрации исследуемых растворов (рис. 2).

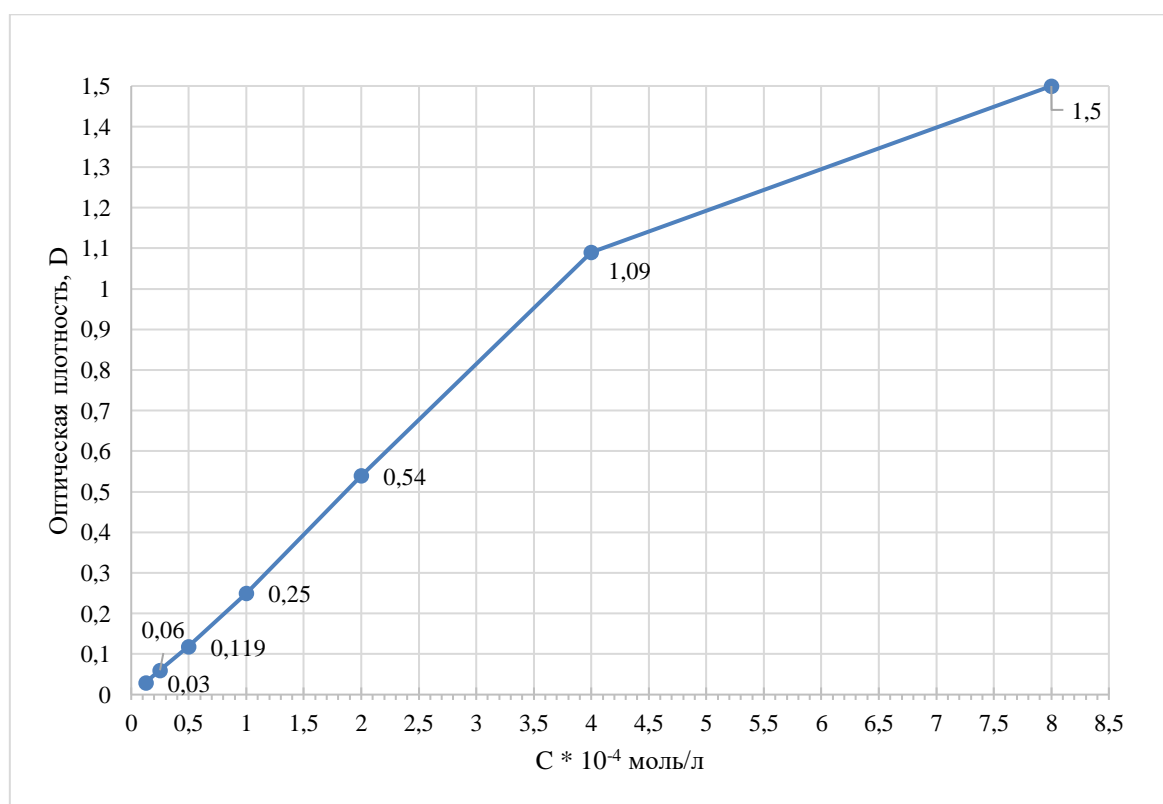


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации фуксина (составлено автором)

Построение калибровочного графика метиленового синего.

Готовили серию растворов метиленового синего методом последовательного разбавления 0,000014; 0,000007; 0,0000035; 0,00000175; 0,00000875; 0,000004375 моль/л. Измеряли коэффициент поглощения световой волны на фотоэлектроколориметре каждого раствора при длине волны в 590 нм и толщине светопропускаемого слоя 10 мм. Строили график зависимости коэффициента поглощения световой волны от концентрации исследуемых растворов (рис. 3).

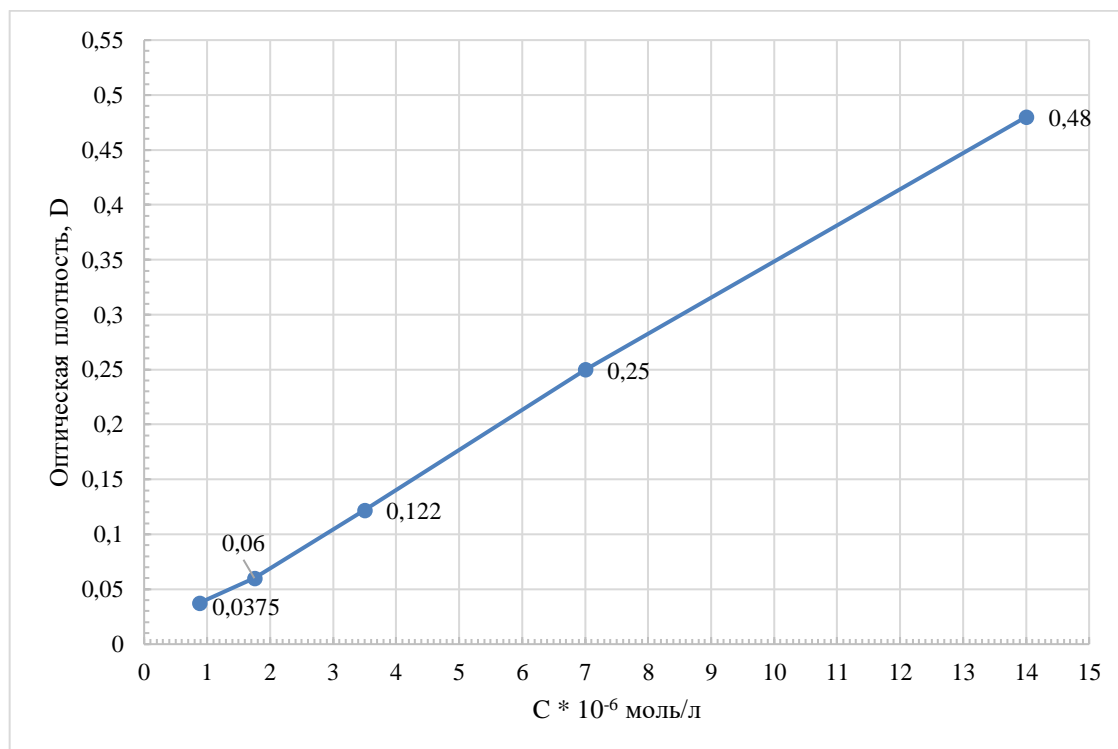


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации метиленового синего (составлено автором)

Определение концентрации красителя: в кювету на 10 мм помещали исследуемый раствор красителя, измеряли коэффициент поглощения световой волны, соотносили полученное значение к калибровочному графику этого красителя и определяли концентрацию.

Результаты и их обсуждение

Хамхазское месторождение гипса строительного расположено на территории муниципального образования Аскизский район Республики Хакасия, в 25 км юго-западнее пгт. Аскиз (рис. 4).

Геологоразведочные работы на Хамхазском месторождении гипса строительного проводились в 1950–1961 гг. В период 1958–1964 г. месторождение разрабатывалось открытым способом. Полезное ископаемое представлено 10 пластами гипса залегающими среди известняков бейской свиты среднего девона. Гипсоносная толща разделена на 2 гипсоносные пачки. Верхняя гипсоносная пачка включает 9 пластов гипса (пласты 1–9) мощностью от 0,5 м до 2,8 м, выходящих на дневную поверхность. В 40–50 м ниже ее находится нижняя гипсоносная пачка, которая включает в своем составе 1 пласт (пласт 10) мощностью 1,5–2,0 м, который на дневную поверхность не выходит.

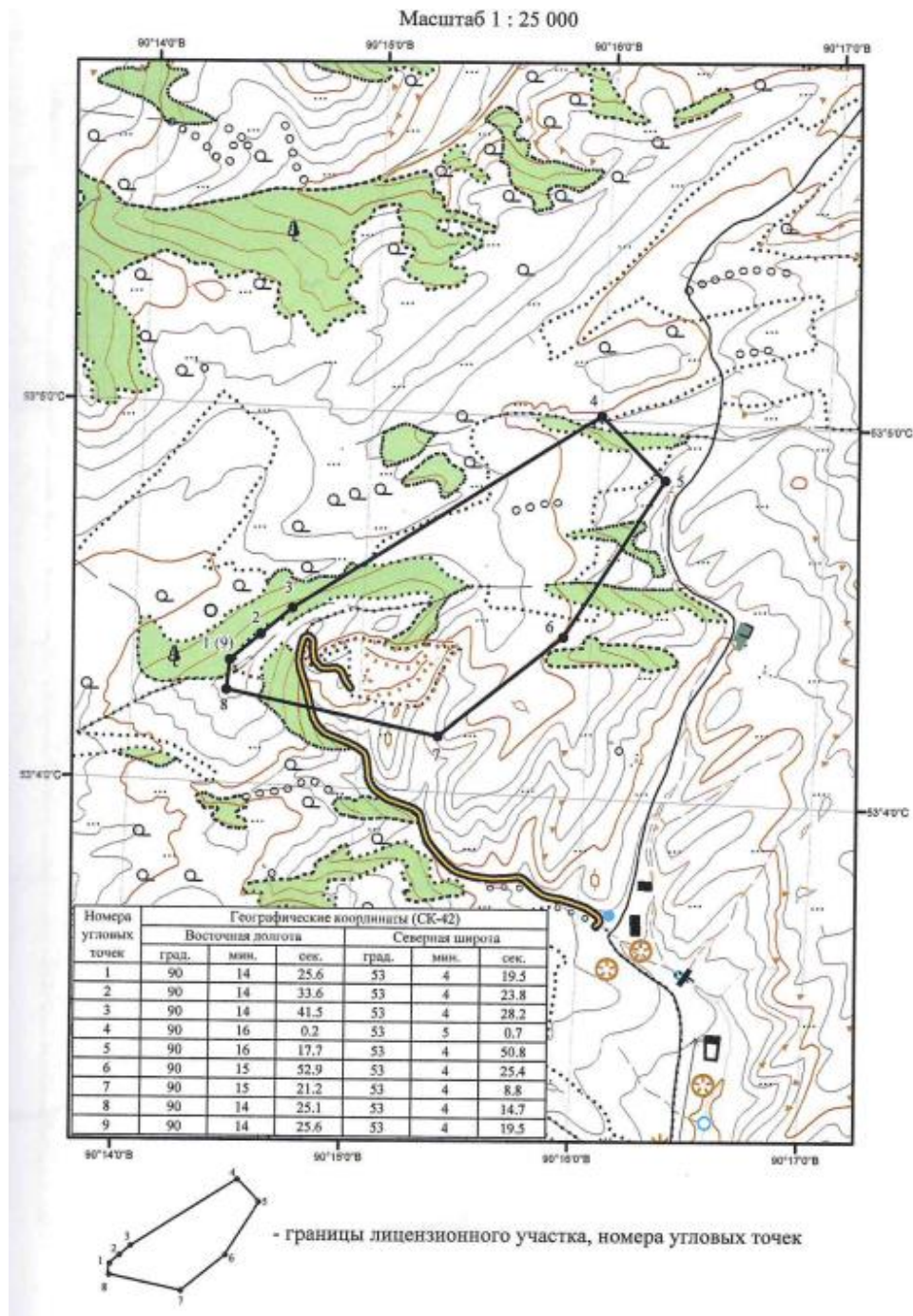


Рисунок 4. Схема расположения месторождения «Хамхазского» [3]

Гипсоносная толща разведана на глубину 120 м. Промышленными пластами являются пласты 1, 5, 6, 8, 10. Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пластах колеблется от 67,7 % до 92,16 %. Гипс месторождения пригоден для получения вяжущих материалов.

Характеристика исследуемых образцов гипса

В работе использовался гипс Хамхазского гипсового месторождения Аскизского района Республики Хакасия, а также гипс вышеуказанного месторождения, но прошедшего процедуру обжига, методом прокаливания при 160°C . Исходные характеристики материала представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели исследуемого гипса

Показатель	Результат анализа
Массовая доля общей воды, %	17,2
Массовая доля свободной воды, %	0,36
Массовая доля основного вещества (CaSO ₄ *2H ₂ O), в перерасчёте на сухое вещество, %	80,7
Массовая доля фосфора, %	—
Массовая доля водорастворимых фтористых соединений, в пересчёте на фтор (F)	0,0001

Составлено автором

Поглощение фуксина порошком гипса из водного раствора

В ходе работы была смоделирована система сырого и обожжённого гипса с раствором фуксина разных концентраций (0,0002 и 0,0004 моль/л). Полученные результаты с раствором фуксина 0,0002 и 0,0004 моль/л представлены в таблице 2 и 3 соответственно. При этом была изучена динамика поглощения фуксина сырым и обожжённым гипсом (рис. 5).

Таблица 2

Характеристики поглощения фуксина 0,0002 моль/л гипсом

Сорбент	Исходная концентрация адсорбтива (С*10 ⁻⁴ моль/л)	Остаточная концентрация (С*10 ⁻⁴ моль/л)		Поглощение, %	
		30 мин	70 мин	30 мин	70 мин
Сырой гипс	2	0,125	0,050	93,750	97,500
Обожжённый гипс		0,750	0,167	62,500	91,650

Составлено автором

Таблица 3

Характеристики поглощения фуксина 0,0004 моль/л гипсом

Сорбент	Исходная концентрация адсорбтива (С*10 ⁻⁴ моль/л)	Остаточная концентрация (С*10 ⁻⁴ моль/л)	Поглощение, %
		30 мин	30 мин
Сырой гипс	4	0,400	90,000
Обожжённый гипс		1,750	56,250

Составлено автором

Исходя из полученных результатов можно заметить, что сырая форма гипса на порядок эффективнее адсорбирует фуксин. В случае концентрации фуксина в 0,0002 моль/л поглощение сырым гипсом достигает 93,75 % при 30 мин выдержки, и, соответственно, 97,5 %, при выдержке 70 мин, а обожжённый гипс справляется с этой задачей хуже — 62,5 % при 30 мин и 91,65 % при 70 мин, соответственно.

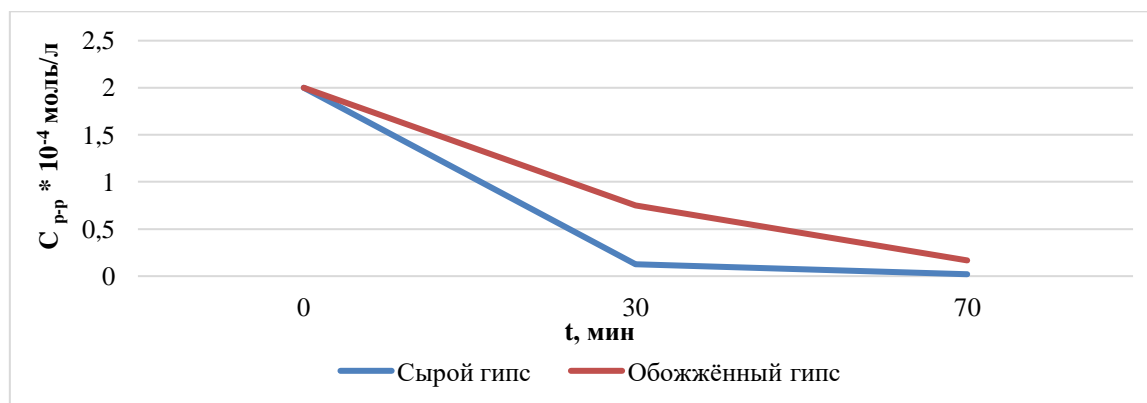


Рисунок 5. Динамика поглощения фуксина двумя видами гипса (составлено авторами)

При концентрации фуксина 0,0004 моль/л эффективность поглощения сырым гипсом достигает 90 %, при выдержке 30 мин, а гипсом, прошедшим процедуру обжига, достигает 56,23 %, при аналогичных условиях.

Поглощение метиленового синего порошком гипса из водного раствора

В ходе работы была смоделирована система гипс-раствор метиленового синего, концентраций 0,0000035 моль/л (табл. 4) и 0,000014 моль/л (табл. 5). Система выдерживалась в течение 30 мин.

Таблица 4

Характеристики поглощения метиленового синего 0,0000035 моль/л гипсом

Сорбент	Исходная концентрация адсорбтива ($C \cdot 10^{-6}$ моль/л)	Остаточная концентрация ($C \cdot 10^{-6}$ моль/л)	Поглощение, %
		30 мин	30 мин
Сырой гипс	3,5	< 0,040	≈ 98,900
Обожжённый гипс		0,800	77,140

Составлено автором

Таблица 5

Характеристики поглощения метиленового синего 0,000014 моль/л гипсом

Сорбент	Исходная концентрация адсорбтива ($C \cdot 10^{-6}$ моль/л)	Остаточная концентрация ($C \cdot 10^{-6}$ моль/л)	Поглощение, %
		30 мин	30 мин
Сырой гипс	14	2,650	81,070
Обожжённый гипс		2,750	80,360

Составлено автором

Результаты эксперимента показывают, что сырая форма гипса и в этом случае эффективнее адсорбирует краситель из водного раствора. В случае концентрации метиленового синего в 0,0000035 моль/л поглощение сырым гипсом достигает 99 %, а обожжённый гипс справляется с этой задачей на 77 %; в случае концентрации метиленового синего в 0,000014 — 81 и 80 %, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берсенева О.А. Исследование эффективности применения природных мелиорантов в загрязненной фторидом натрия почве посредством анализа активности почвенных ферментов // Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки». — 2016. — № 7. — С. 5–9.
2. Хомутов Е.И. Методические особенности определения характеристик сжимаемости загипсованных грунтов с использованием химических реагентов. / Молодёжь и наука: Сборник материалов VI Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011 — URL: <https://elibr.sfu-kras.ru/handle/2311/4458?show=full>.

3. Багаева Н.Ю. Перспектива применения гипса в Якутии // Экономико-юридические и социологические исследования: перспективы междисциплинарного взаимодействия. — 2016. — С. 11–13.
4. Мамяченков С.В. и др. Выбор сорбента для очистки сульфатных цинковых растворов от фторид-ионов // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2020. — № 4. — С. 7–15.
5. Берсенева О.А. Исследование эффективности применения природных мелиорантов в загрязненной фторидом натрия почве посредством анализа активности почвенных ферментов. Вестник марийского государственного университета. 2016. Т. 2. № 3(7). С. 5–9.
6. Цомбуева Б.В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения // Современные проблемы науки и образования. — 2014. — № 6. — С. 1800–1800.
7. Kameda K. et al. Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent // Journal of hazardous materials. — 2017. — Т. 327. — С. 171–179.
8. Raii M. et al. Lead and cadmium removal from aqueous solution using an industrial gypsum by-product // Procedia Engineering. — 2014. — Т. 83. — С. 415–422.
9. Hamid A. et al. Sorptive removal of phosphorus by flue gas desulfurization gypsum in batch and column systems // Chemosphere. — 2023. — Т. 320. — С. 138062.
10. Власова, В.В. Текущее состояние и тенденции рынка гипса в России / В.В. Власова // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2023. — № 6(185). — С. 65–68. — EDN QNGIQS.

Andreev Ilya Dmitrievich

Khakass State University named after N.F. Katanova, Abakan, Russia
E-mail: Deutsch12alles@yandex.ru

Bortnikov Sergey Valerievich

Khakass State University named after N.F. Katanova, Abakan, Russia
E-mail: svb@khsu.ru

Studying the sorption properties of gypsum of the Khakhaz field (Republic of Khakassia)

Abstract. The paper presents the results of an experiment to study the sorption characteristics of gypsum from the Khamkhaz field (Republic of Khakassia). Ground quarry and calcined gypsum powders were studied for the absorption of organic colored substances — fuchsin and methylene blue. The absorption of the dye was recorded in all cases, while the original (unfired) form of gypsum showed an order of magnitude more efficient adsorption of the substances under study.

Keywords: gypsum; Republic of Khakassia; Khamkhaz gypsum field; sorption materials; adsorption; organic pollutants