

Висновки. Таким чином, проведені дослідження показали, що процеси сорбційної іммобілізації призводять до суттєвого зниження вмісту міграційноздатних форм важких металів І класу небезпеки у зольних відходах. Вивчені природні сорбенти можна рекомендувати для детоксикації промислових відходів. При цьому слід враховувати, що ефективність процесу детоксикації відходів з використанням природних матеріалів залежить від декількох факторів: поглинальних властивостей порід, геохімічної форми металу та маси доданого сорбенту.

Список літератури

1. Севриков В.В. Состояние техногенной безопасности жизнедеятельности в Украине и перспективы ее улучшения / В.В. Севриков // Екологія довкілля. – К. – 2007. – №5. – С.56-66.
2. Косцов Е.Н. О мусоросжигании в Украине / Е.Н. Косцов, А.З. Рыжавский, О.Д. Осипенко [и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К.: 1997. – №6. – С. 65-66.
3. Переметчик М.М. Стан екологічної безпеки в місті Дніпропетровську / М.М. Переметчик // Экополіс. – Д. – 2002. – №1 (11) – С. 9–29.
4. Вашкулат М.П. Поводження з побутовими і сільськогосподарськими відходами з позицій санітарних вимог / М.П. Вашкулат, А.І. Костенко, Р.Г. Нікула [та ін.] // Довкілля та здоров'я. – К., 2009. – №2. – С. 34 – 38
5. Батлук В.А. Проблемы утилизации отходов / Батлук В.А. // Основы экологии и охрана окружающей природной среды: Учеб. пособие для ВУЗов. – Львов. – 2007. – 232с.
6. Кроик А.А. О возможности использования глинистых пород для обезвреживания токсичных промышленных отходов / А.А. Кроик, В.Н. Лапицкий, Е.А. Борисовская // Збірник наукових праць Національного гірничого університету. – Дніпропетровськ, 2006. – № 25. – С. 195-199.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУНТАМИ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

А.А. Кроик, Днепрпетровский национальный университет им. Олесья Гончара, Украина

Установлено, что для полной количественной оценки процессов сорбции тяжелых металлов почвами необходимо определить коэффициенты распределения и значения предельной сорбционной емкости грунтов в зоне аэрации, что позволяет определить схему защиты подземных вод от загрязнения.

При решении проблем охраны окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами важную роль играют процессы, протекающие при взаимодействии тяжелых металлов с грунтами. Грунтовая толща является первой преградой на пути миграции тяжелых металлов. При фильтрации из прудов-накопителей и шламохранилищ, сточные воды, содержащие тяжелые металлы, проходят через зону аэрации, представленную различными литологическими разностями. При этом протекает ряд процессов, которые включают химическую и физическую адсорбцию, ионный обмен, образование химических соединений, соосаждение и др. За счет этих процессов часть тяжелых металлов будет задерживаться грунтом и не сможет поступать в подземные воды.

Известно, что тяжелые металлы при концентрациях, превышающих предельно-допустимые (ПДК), будут загрязнять подземные воды и сделают невозможным их использование в качестве питьевых.

Количественная оценка процессов массообмена между грунтами и растворами тяжелых металлов необходима для решения прогнозных задач загрязнения вод в промышленных регионах, химического загрязнения, для экологической оценки грунтов зоны аэрации, при проектировании

водозаборов, а также целенаправленного использования грунтовой толщи в качестве геохимических экранов. Под геохимическими экранами следует понимать способность грунтов в естественных условиях задерживать в своей толще частично или полностью тяжелые металлы. Проектирование защитных экранов, обладающих такими свойствами, позволит решить задачу охраны подземных вод без привлечения значительных капиталовложений и достаточно эффективно. Основанием для таких предположений являются теоретические работы [4, 5, 7, 8, 11, 12], практические работы ЛГОС МГУ под руководством В.И. Сергеева [9].

Для Украины с ее развитой промышленностью и большим объемом сточных вод, содержащих тяжелые металлы, решение такой проблемы весьма актуально.

Целью данной работы является определение необходимого набора параметров, которые позволяют количественную оценку способности различного типа грунтов к поглощению ряда тяжелых металлов в условиях техногенеза.

Для расширения задач количественной оценки способности грунтов взаимодействовать с растворами тяжелых металлов в условиях техногенной нагрузки возможно применение теоретических представлений по термодинамике сорбции.

Химическая и физическая адсорбции, происходящие в грунтах с участием порового раствора, в зависимости от вида соприкасающихся фаз, могут быть охарактеризованы различными способами, а именно: стехиометрически с оценкой констант равновесия адсорбции по уравнению Генри для изотерм адсорбции, по теории локализованной адсорбции Ленгмюра, полимолекулярной адсорбции Пляни [1-3].

В соответствии с этой теорией на поверхности раздела «грунт-поровый раствор» концентрируются те компоненты, которые понижают свободную энергию грунта в целом и количественно могут быть оценены величиной удельной адсорбции по Гиббсу.

$$\Gamma_i = \frac{(n_i (n_i^a - n_i^b))}{S_{\text{пов}}}, \quad (1)$$

где Γ_i – удельная адсорбция i - компонента грунта, приходящаяся на единицу площади поверхности раздела фаз, $S_{\text{пов}}$ – поверхность грунта, n_i – общее число молей i -ого компонента в системе «грунт – контактирующая фаза», n_i^a и n_i^b – число молей того же компонента в объемных фазах грунта.

Именно на межфазной границе осуществляются в грунте такие важные процессы, как сорбция и ионный обмен. Ионнообменное равновесие между твердой фазой и раствором солей тяжелых металлов, представляющих собой электролиты, может быть описана реакцией:



и охарактеризована константой ионообменного равновесия, которое определяется величиной изменения энергии Гиббса – изобарно-изотермического потенциала реакции ионного обмена:

$$\Delta G = -RT \lg [K_{A-B}], \quad (3)$$

где K_{A-B} – константа ионного обмена, ΔG – изменение энергии Гиббса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Для решения практических задач определяющим фактором является величина константы обмена, которую называют коэффициентом селективности или избирательности. Она определяет степень извлечения из раствора одного иона по сравнению с другим.

С целью оценки распределения какого-либо компонента между сосуществующими фазами в грунте используют коэффициент распределения. Коэффициент распределения (K_p) непосредственно отражает степень извлечения из раствора ионов в зависимости от средства к твердой фазе грунта.

Определение коэффициента распределения даст количественное представление о способности различных грунтов поглощать тяжелые металлы за счет реакции ионного обмена. Предлагается сорбционную способность пород по отношению к тяжелым металлам оценивать коэффициентом распределения металла между породой и водным раствором. Равному отношению концентраций химического элемента, поглощенного породой, к равновесному содержанию его в растворе в условиях сорбционного равновесия [12]:

$$K_p = \frac{(C_0 - C_p)V}{C_p m}, \quad (4)$$

где K_p – коэффициент распределения, C_0 – исходное содержание металла в растворе, C_p – равновесное содержание металла в растворе, V – объем раствора, соли тяжелых металлов, m – масса навески грунта.

В связи с тем, что ионно-обменные комплексы в грунтах представляют смеси неорганических и органических компонентов, описание реакций обмена требует сложных термодинамических уравнений, особенно если количество участвующих в обмене ионов превышает два. Особенно важное значение имеет анализ равновесного распределения различных компонентов в грунте.

Было изучено равновесное распределение компонентов между различными фазами грунта, где массообмен протекает по схеме «грунт-раствор». Твердая фаза в данном исследовании представлена нерастворимыми алюмосиликатами, малорастворимыми солями, кальцитом, доломитом, а также ионообменной фазой – поглощающим комплексом, обуславливающим емкость обмена, определяемую для каждого отдельного образца грунта. Жидкая фаза представляет собой раствор соли одного из металлов: свинца, меди, цинка и кадмия – с концентрациями, изменяющимися от 1 до 400 мг/дм³. Диапазон концентрационных значений позволяет учесть также и антропогенную нагрузку за счет сточных вод, содержащих тяжелые металлы.

Величины коэффициента распределения изученных пород по отношению к различным металлам определяли экспериментально путем физико-химического моделирования сорбционных равновесий в растворе. Моделирование выполняли для грунтов представляющих собой лессы и лессовидные суглинки. Выбор данных грунтов связан с тем, что они занимают площадь, составляющую 80 % территории Украины. Мощность лессового покрытия изменяется от нескольких метров на некоторых возвышенностях и от 30- 60 до 100 м в низменностях.

Для данных грунтов был выполнен минералогический, химический, рентгеноструктурный анализ. Результаты анализа показали, что в исследуемых образцах глинистая фракция < 0,002 мм представлена монтмориллонитом, каолинитом, гидрослюдой. Грунты содержат от 9,8 до 17,3 % карбонатов, представленных кальцитом и доломитом, при преобладании первого.

Моделирование экспериментально выполнялось на образцах измельченных до размера 1 мм, в статических условиях без перемешивания время контакта грунта и раствора составляло от 1 до 10 суток. Установление равновесия контролировали по содержанию металла в растворе с помощью атомно-абсорбционного анализа. Выполнение эксперимента с различными исходными концентрациями металла в растворе позволило получить набор значений равновесных концентраций и рассчитать соответствующие им величины текущей сорбционной емкости и значений коэффициентов распределения по уравнению (4).

Значения коэффициентов распределения, полученные для лессовых пород по отношению к свинцу, меди, цинку и кадмию, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Коэффициенты распределения для различных катионов

| Катион | C_p , мг/см ³ | N , мг/г | K_p |
|--------|----------------------------|------------|-------|
| Цинк | 0,0005 | 0,45 | 900 |
| | 0,0013 | 0,87 | 669 |
| | 0,0029 | 1,71 | 590 |
| | 0,10204 | 2,96 | 145 |
| | 0,10375 | 6,25 | 166 |
| | 0,1000 | 10,00 | 100 |
| | 0,2300 | 7,00 | 30 |
| | 0,3300 | 17,00 | 52 |
| | 0,6600 | 34,00 | 52 |
| Медь | 0,0001 | 0,19 | 1328 |
| | 0,0016 | 1,84 | 1150 |
| | 0,0054 | 2,46 | 456 |

| | | | |
|--------|---------|-------|------|
| | 0,10134 | 2,62 | 262 |
| | 0,0450 | 5,50 | 122 |
| | 0,160 | 8,90 | 55 |
| | 0,4400 | 6,00 | 14 |
| | 0,8900 | 11,00 | 12 |
| Свинец | 0,0004 | 1,54 | 4414 |
| | 0,0007 | 1,96 | 3023 |
| | 0,0041 | 4,59 | 1119 |
| | 0,0112 | 6,38 | 570 |
| | 0,1000 | 15,00 | 150 |
| | 0,2000 | 30,00 | 150 |
| Кадмий | 0,0005 | 4,47 | 8434 |
| | 0,0023 | 7,70 | 3348 |
| | 0,0060 | 9,00 | 1500 |
| | 0,10102 | 9,75 | 951 |
| | 0,10310 | 19,00 | 613 |
| | 0,0775 | 22,00 | 290 |

Установлено чем больше значения коэффициентов распределения, тем лучше идет сорбция. Сравнивая значения коэффициентов распределения при одних и тех же равновесных концентрациях металла, получаем следующие ряды по прочности связывания металла сорбентом: $Cd > Pb > Cu > Zn$.

Этот ряд характерен в диапазоне концентраций металла от 0,5 до 50 мг/дм³. При концентрации металла больше 50 мг/дм³ получаем следующий ряд: $Cd > Pb > Zn > Cu$.

Таким образом, кадмий более прочно связывается данными грунтами по сравнению с цинком.

Для подтверждения этого тезиса были выполнены исследования по сравнительной оценке величины десорбции цинка и кадмия, являющихся крайними членами ряда. Исследования выполнялись методом моделирования и состояли из двух этапов. Первый включал проведение сорбции на образцах грунтов, а второй – десорбции металлов из этих же образцов с последовательным применением шести следующих экстрагентов: вода, хлорид магния, ацетат аммония, смесь солянокислого гидроксилamina и азотной кислоты, смесь щавелевокислого аммония и щавелевой кислоты, соляной кислоты. Для унификации условий сорбцию проводили из растворов солей, содержащих одинаковый анион и представленных хлоридами цинка и кадмия, с одинаковой исходной концентрацией металла в растворе, составляющей 50 мг/дм³. Навеска грунта составила 0,25 г, объем раствора – 0,25 л. Сорбция проходила в течение 3 суток. Количество сорбированного цинка равно 11,5 мг, а кадмия соответственно 6,0 мг.

Десорбировано за шесть стадий перечисленными экстрагентами в сумме 5,88 мг (49,5%) цинка и 1,23 мг (20 %) кадмия.

Как видно из изложенного величина константы распределения дает представление о способности грунтов связывать тяжелые металлы за счет процессов ионного обмена и позволяет определить какой из ряда металлов будет сорбироваться лучше, а также позволяет сравнивать породы между собой по сорбционным свойствам.

В табл. 2 приведены данные по константам распределения меди и цинка для цеолитов [11]. Сравнивая данные табл. 1 и табл. 2 можно утверждать, что лессы являются лучшими сорбентами.

Таким образом, коэффициент распределения в значительной степени зависит от исходной концентрации металла в растворе (табл. 1) и может полностью характеризовать процесс сорбции лишь в том случае, когда он подчиняется закону Генри. Когда адсорбция носит более сложный характер, не ограничивается только обменными реакциями и описывается уравнением Ленгмюра, для более полной характеристики процесса необходимо полученный параметр дополнить величиной предельной сорбционной емкости. Предельная сорбционная емкость представляет собой максимально возможные количества металла, которое может

поглотиться единицей массы грунта. Определяется предельная сорбционная емкость экспериментальным путем.

Таблица 2 – Параметры сорбции цеолитов

| Сорбируемый элемент | Равновесная концентрация металла, мг/г | Сорбционная емкость, мг/г | Коэффициент распределения |
|---------------------|--|---------------------------|---------------------------|
| Медь | 2,860 | 10,7 | 3,7 |
| | 1,490 | 5,4 | 3,6 |
| | 0,280 | 1,3 | 4,6 |
| | 0,130 | 0,9 | 7,4 |
| | 0,030 | 0,7 | 21,9 |
| Цинк | 3,160 | 56,0 | 17,7 |
| | 1,520 | 30,5 | 20,1 |
| | 0,300 | 8,6 | 28,7 |
| | 0,150 | 5,4 | 36,5 |
| | 0,020 | 2,4 | 96,0 |

Нашими исследованиями установлено, что предельная сорбционная емкость зависит от кислотности раствора, из которого идет поглощение металла, формы нахождения металла в растворе (катионная, анионная, комплексная), ионной силы раствора, концентрации и химических свойств металла, а также от времени взаимодействия металла с грунтом и соотношениями между твердой и жидкой фазой, а также минералогического состава породы.

В табл. 3 приведены результаты определения предельной сорбционной емкости для изученных грунтов в определенных оптимальных условиях, когда pH = 4–6, соотношение «порода-раствор», равно 1:1000, время взаимодействия между фазами – 5 суток.

Таблица 3 – Величины предельной сорбционной емкости для свинца, меди, цинка, кадмия

| № пробы | Тип породы | Предельная сорбционная емкость, мг/г | | | |
|---------|------------|--------------------------------------|-----|-----|----|
| | | Pb | Cu | Zn | Cd |
| 2 | лесс | 345 | 160 | 120 | 70 |
| 3 | лесс | 180 | 100 | 80 | 75 |
| 5 | лесс | 270 | 120 | 100 | 65 |
| 6 | лесс | 365 | 165 | 137 | 85 |
| 7 | лесс | 270 | 95 | 95 | 70 |
| 10 | лесс | 235 | 155 | 130 | 70 |
| 11 | глина | 100 | 40 | 60 | 40 |
| 12 | суглинок | 310 | 115 | 107 | 75 |

Экспериментально установлено, что основное влияние на этот параметр оказывает минералогический состав породы и химические свойства сорбируемого металла. Значения величин предельной сорбционной емкости лимитируются не только процессами на границе раздела фаз, но и минеральным составом грунта и его способностью образовывать с теми или иными металлами различные по прочности соединения.

Полученные данные по количественной оценке процессов сорбции свинца, меди, цинка, кадмия изученными грунтами подтверждают их высокие сорбционные свойства и доказывают, что грунты зоны аэрации служат геохимическим барьером на пути миграции тяжелых металлов. Данные экспериментальных исследований подтверждаются натурными наблюдениями, которые были получены при изучении изменения химического состава грунтов в зоне влияния пруда-накопителя шахтных вод в Западном Донбассе.

Больше всего в грунтах концентрируется железо – до 7000 мг/кг, что связано с осаждением гидроокислов железа на щелочном барьере. В значительном количестве накапливается в породах и марганец, максимальное содержание которого составляет 570 мг/кг. Следующей по степе-

ни накопления идет ассоциация из цинка, никеля и хрома накапливающиеся в грунтах в количестве 20-30 мкг/кг. Среднее содержание меди, свинца и кобальта составляет 10,3 мкг/кг.

Другим не менее важным доказательством протекания процессов сорбции в условиях антропогенной нагрузки являются данные, полученные нами при выполнении прогнозной оценки загрязнения подземных вод тяжелыми металлами с учетом сорбции и без ее учета [6]. Учет сорбции приводит к тому, что при сопоставлении прогнозных данных с реальной динамикой изменения содержания прогнозируемых металлов получаем полное совпадение содержаний этих элементов.

Таким образом, применяя такой параметр, как коэффициент распределения, можно получить достоверную количественную оценку способности грунтов к поглощению тяжелых металлов лишь в случае, когда термодинамика сорбции будет лимитироваться обменными процессами. При более сложном механизме коэффициент распределения сорбции позволяет получить сравнительную оценку поглощения металлов и лишь в определенном приближении оценить поглощающие свойства грунтов в целом.

Получив дополнительно к коэффициентам распределения значения величин предельной сорбционной емкости грунтов по отношению к тяжелым металлам можно сделать выводы о том, какие грунты и для каких металлов будет предпочтительнее использовать в качестве геохимических экранов.

Все это позволяет предложить принципиальную схему предварительной оценки «экранирующей способности» грунтовой толщи в целом. Эта схема включает определение суммарной величины сорбционной емкости отношении токсических элементов для каждого литологического типа грунтов, слагающих зону аэрации. Используя данные об объемах сбросов токсичных отходов, можно рассчитать предельный объем жидких отходов, который будет полностью очищен от токсичных компонентов при их фильтрации и обеспечит защиту природных вод от загрязнения.

Список литературы

1. Абронец А.М. Массоперенос в природных дисперсных системах / А.М. Абронец. – Минск, 1992. – 283 с.
2. Булатов Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н.К. Булатов. – М., 1984. – 334 с.
3. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии / А.Г. Булах. – Л., 1974. – 184 с.
4. Гольдберг В.М. Гидрохимические основы охраны подземных вод / В.М. Гольдберг. – М., 1984. – 262 с.
5. Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв / Н.И. Горбунов. – М., 1974. – 314 с.
6. Мироненко В.А. Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах / В.А. Мироненко, Е.В. Мольский, В.Г. Румынин. – Л., 1988. – 277 с.
7. Овчаренко В.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / В.Д. Овчаренко. – К., 1961. – 203 с.
8. Кроик А.А. Прогнозирование загрязнения подземных вод в районах с развитой горнодобывающей промышленностью / А.А. Кроик, В.А. Белецкая, Н.В. Белоус, Н.Е. Шрамко // Экологические проблемы горного производства: Сб. науч. Тр. – 1993. – С. 374–377.
9. Сергеев В.И. Оценка грунтовой толщи как естественного геохимического барьера на пути миграции токсичных загрязнителей / В.И. Сергеев, М.Е. Сквалецкий, М.П. Кулешова. – М., 1993. – С 285–296.
10. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К., 1975. – 351 с.
11. Тютюнова Ф.И. Физико-химические процессы в подземных водах / Ф.И. Тютюнова. – М., 1976. – 127 с.
12. Тютюнова Ф.И. Гидрохимия техногенеза / Ф.И. Тютюнова. – М., 1987. – 334 с.