

АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

О Сабадаш В.В., Гумницький Я.М., Басумак М.І., Глимбоцька Н.В., 2013

Експериментально досліджено адсорбцію іонів амонію на різних типах ґрунтів. Проведено узагальнення отриманих результатів дослідження та розрахункових даних. Ключові слова: катіонні забруднення, адсорбційні процеси.

The adsorption of ammonium ions on various types of soil is experimentally researched. The generalization of the results of the research and the calculation data is conducted. Key words: cationic contamination, adsorption processes.

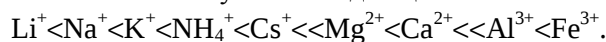
Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Екологічна ситуація, яка склалася в результаті антропогенної діяльності, з кожним роком погіршується. Це відбувається внаслідок внесення у природне середовище великої кількості різноманітних шкідливих речовин, вплив яких на природу неможливо недооцінювати. При цьому відбувається забруднення ґрунтів, водних об'єктів, повітря тощо. Під забрудненням довкілля вважається небажана зміна його параметрів у результаті антропогенного надходження різних сполук. Основним джерелом таких забруднень є повернення в довкілля величезної маси техногенних відходів. Особливо небезпечними є хімічні сполуки, синтезовані людством, яких раніше не було в природі [1, 2].

Наявність на поверхні ґрунту забруднювальних речовин спричиняє їх міграцію вглиб ґрунтового середовища за рахунок дифузійного масоперенесення. У приповерхневих шарах знаходиться коренева система рослин, що частково їх поглинає. Невикористаний залишок фіксується ґрунтом, а решта вимивається поверхневим зливом та ґрунтовою фільтрацією у водоносні горизонти [3].

Мета роботи – дослідити адсорбційну ємність природних дисперсних матеріалів щодо амонію та важких металів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У попередніх публікаціях наведені дані про проблеми поглинання забруднювальних речовин та їх міграції у довкіллі [2, 3]. Ґрунти, крім здатності утворювати ГВК (ґрунтові вбирні комплекси), проявляють іонообмінні властивості. В такий спосіб ґрунти є свого роду геохімічним бар'єром, який затримує катіони лужних та лужноземельних металів – K^+ , Rb^+ , Cs^+ [1]. Вказується на те, що катіони у міру зростання іонного радіуса, поглинаються краще. Іонний обмін може відбуватись за умови утворення стійкішого комплексу з сорбентом. При цьому у довкілля вивільняються обмінні катіони. Якщо відбувається поглинання компонентів мінеральних добрив чи катіонів важких металів за умови присутності фосфатів чи сульфатів, може відбуватися утворення малорозчинних сполук кальцію. У такому випадку ґрунт проявлятиме високу спорідненість до адсорбтиву. Головним механізмом фізико-хімічної або обмінної поглинальної здатності ґрунтів є процеси сорбції. Обмінна сорбція катіонів – це здатність катіонів дифузного шару ґрунтових колоїдів обмінюватися на еквівалентну кількість катіонів навколишнього розчину. Обмінними катіонами у ґрунті переважно є: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ . Головні закономірності сорбції катіонів:

- еквівалентність обміну між поглиненими катіонами та катіонами взаємодіючого розчину;
- енергія поглинання катіонів збільшується з підвищенням валентності іона:



Усередині рядів іонів однієї валентності енергія поглинання збільшується з підвищенням атомної маси та атомного номера. Ґрунти здатні адсорбувати також і аніони. Сорбція аніонів залежить від заряду, будови і хімічних властивостей ґрунтового поглинального комплексу. Сорбція аніонів викликається позитивним зарядом колоїдних часток гідроксидів заліза, алюмінію. У поглинанні аніонів велику роль відіграють процеси солеутворення. За взаємодії розчинних солей утворюються нові нерозчинні у воді солі (сульфати, карбонати, фосфати), які переходять у тверду фазу. Обмінна поглинальна здатність ґрунту зумовлена наявністю у ньому ґрунтового вбирного комплексу (ГВК). Ґрунт належить до гетерогенних полідисперсних утворень, для яких колоїдний стан речовини має велике значення. Поглинальну здатність мають як колоїдні частинки, так і дрібнодисперсна фракція. Діаметр частинок 1 мкм являє собою границю, яка відокремлює механічні елементи з різко вираженою поглинальною здатністю. У ґрунтових системах відбуваються процеси амоніфікації та денітрифікації, що супроводжуються утворенням амонійного азоту. Отже, є небезпека проникнення іонів важких металів або радіонуклідів, які містяться в забруднених ґрунтах або промислових стічних водах, у підземні води навіть за умови нейтральної чи слабколужної реакції ґрунту.

Методика визначення. Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо амонію у скляні колби поміщали по 200 см³ розчину амоній хлориду, приготовленого у дистильованій воді, за різних початкових концентрацій ($C = 0,0125 - 5$ г/дм³), і додавали однакові наважки ґрунту (~5 г). Діапазон концентрацій NH_4^+ відповідав надходженню азоту у ґрунт під час внесення азотних добрив. Колби герметично закривали і залишали, періодично перемішуючи, на дві доби за температури +20 °С. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст іонів NH_4^+ на фотоелектроколориметрі за відомою методикою [4].

Експериментальні дослідження. Результати експериментальних досліджень свідчать про те, що найбільшу здатність до поглинання іонів амонію проявляють суглинкові ґрунти (рис. 1).

Далі поглинальна здатність ґрунтів зменшується в ряді: торф'яні ґрунти, чорноземи – супіщані та піщані ґрунти. Це, очевидно, пояснюється тим, що торф може сорбувати амоній, імовірно через взаємодію амонію з кислотними залишками органічних кислот, в результаті чого в розчин надходять обмінні катіони – натрій, калій тощо. Сорбція амонію також може проходити за механізмом фізичної адсорбції через значну питому поверхню торф'яного ґрунту. Поглинальна здатність чорноземів зумовлена вмістом гумусових сполук, заліза, кальцію, магнію. Поглинальна здатність піску щодо амонію проходить, очевидно, за механізмом фізичної адсорбції. Характер ізотерм свідчить про проходження процесу за механізмом мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. За допомогою програми Langmuir 1.03 проведено розрахунок параметрів рівняння Ленгмюра та одержано такі рівняння:

$$a^*_{\text{пісок}} = 0,11 \frac{3206C}{1+3206C} \quad a^*_{\text{чорнозем}} = 0,11 \frac{45,15C}{1+45,15C} \quad a^*_{\text{торф}} = 0,11 \frac{56,56C}{1+56,56C} \quad a^*_{\text{глина}} = 0,11 \frac{81,56C}{1+81,56C}.$$

Дослідження статичної ємності ґрунтів проводили відповідно до стандартних методик.

У природному ґрунті найзначніші взаємодії між глинистими матеріалами, наприклад, між алюмосилкатами та гуміновими й фульвокислотами, що мають різні функціональні групи, здатні до зв'язування з мінеральними сполуками. Fe^{3+} і Al^{3+} утворюють комплексні сполуки з гуміновими кислотами через міцні координаційні зв'язки.

Природні органічні речовини ґрунту мають більшу катіонообмінну здатність порівняно з мінеральними колоїдами й відіграють важливу роль в адсорбційних реакціях у ґрунтах, хоча вміст природних органічних речовин у ґрунтах набагато менший (1–10 %) порівняно з мінеральною частиною ґрунту (близько 80 %). Результати експериментальних досліджень свідчать про те, що найбільшу здатність до поглинання важких металів проявляють торф'яні ґрунти (рис. 2).

Це, очевидно, пояснюється тим, що торф складається переважно з органічних сполук, які мають здатність утворювати з металами комплексні сполуки. Дещо меншу адсорбційну активність проявляє суглинковий ґрунт – $7,1 \cdot 10^{-2}$ г/г адс. Це, імовірно, свідчить про проходження

іонообмінних процесів. Також істотну роль відіграє наявність у глині алюмінію, вміст якого в сорбентах зумовлює їх високу адсорбційну ємність. Поглинальна здатність чорноземів зумовлюється вмістом гумусових сполук, обмінних катіонів, алюмінію. Поглинальна здатність піску щодо іонів Cu^{2+} , очевидно, проходить за механізмом фізичної адсорбції. Характер ізотерм адсорбції купруму ґрунтами відповідає першій ділянці ізотерми адсорбції Ленгмюра, що відповідає ізотермі Генрі. Рівняння рівноваги для цього процесу показано на рис. 2.

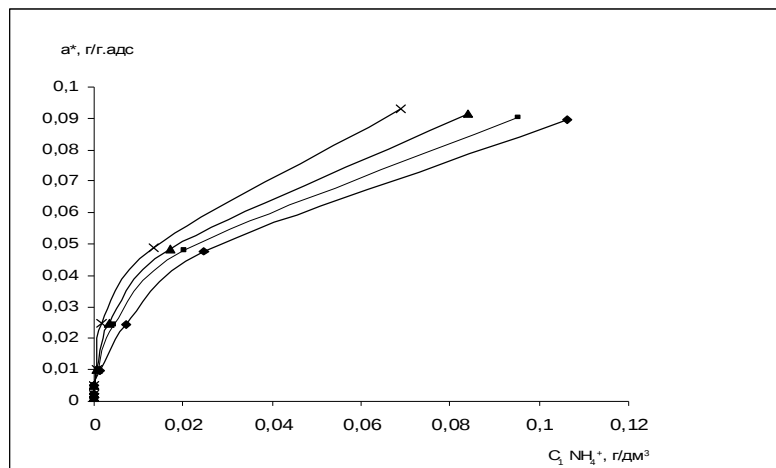


Рис. 1. Статична ємність ґрунтів щодо NH_4^+ :
◆ – пісок; ■ – чорнозем; ▲ – торф; x – глина

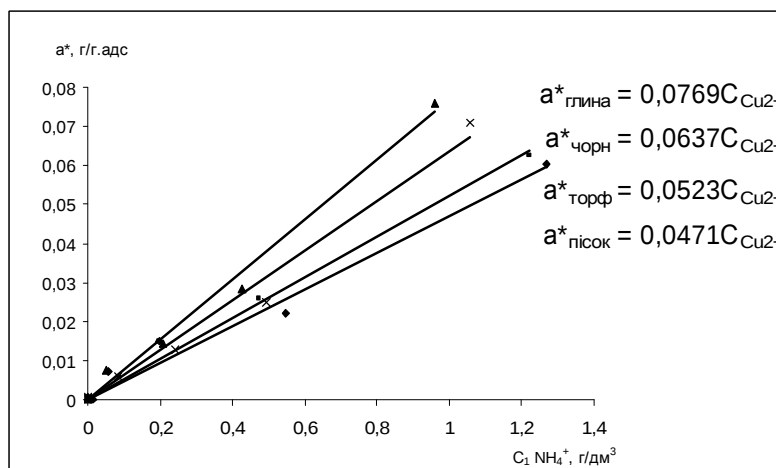


Рис. 2. Статична ємність ґрунтів щодо Cu^{2+}

Висновок. Досліджено адсорбційну здатність ґрунтів щодо катіонних забруднень. Встановлено, що торф'яні та суглинкові ґрунти мають найбільшу адсорбційну ємність щодо добрив та важких металів. Це може призводити до накопичення забруднень у літосфері, а також зменшувати доступність біогенних речовин для сільськогосподарських культур.

1. Городній М.М. Агроекологія / М.М. Городній, М.К. Шидула. – К.: Вища шк., 1993.
2. Гумницький Я.М., Люта О.В. Математичні моделі міграції компонентів добрив у ґрунтовому середовищі / Я.М. Гумницький, О.В. Люта // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2008. – Вип.32. – С. 6–9.
3. Мельничук В.В., Гумницький Я.М., Нагурський О.А. Дослідження міграції добрив у навколишньому середовищі // Екотехнологии и ресурсосбережение. –

2005. – №2. – С.48–51. 4. КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. – Введ. 25 квітня 1995. 5. ГОСТ 4388-72. Методы определения массовой концентрации меди.