

**Шашкина П.С.,  
Дедков Ю.М.**

## **ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕЧНЫХ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**

*Аннотация.* Токсичность речных вод во многом определяется процессами их самоочищения, в частности сорбцией загрязнителей взвешенными веществами (ВВ). Сорбционная способность ВВ речных вод зависит от качества поступающей воды, видового состава планктона и его продукционных характеристик. Изучена сорбционная способность ВВ речных вод в местах выпуска очищенных стоков. Показано, что ВВ с сооружений очистки (активный ил) имеют повышенные сорбционные способности по сравнению с минеральными частицами (песок). При этом, сорбционные способности активного ила зависят от технологии очистки воды.

*Ключевые слова:* сорбция, активный ил, взвешенные вещества, химическая экология.

Процессы самоочищения в реке определяют возможности снижения токсичности поступающих в реку стоков. Один из основных процессов самоочищения – сорбция загрязнителей. При этом происходят процессы маскировки токсичности, т.е. переход токсиканта из активного состояния в неактивное. Качество взвешенных веществ в реке постоянно меняется. Оно зависит от качества поступающего в реку взвешенного вещества (ВВ) и от биологических процессов изменения структуры ВВ. Поэтому необходимо оценивать зависимость сорбционных возможностей взвешенных веществ от их качества. В местах выпусков очищенных бытовых стоков в реку поступают частицы активного ила, которые формируют зону с особым качеством ВВ: они имеют высокое содержание органического вещества, а значит потенциально высокую сорбционную способность.

Статья посвящена изучению сорбционных и катионообменных свойств речных взвешенных веществ различного генезиса, а также оценке их кислотно-основной буферной способности. Последнее может являться характеристикой потенциальной способности ВВ к удерживанию тяжелых металлов в условиях меняющейся кислотно-основной среды.

### **Экспериментальная часть.**

Адсорбцию чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации адсорбтива. Аналитические методы измерения адсорбции представляют собой измерение концентрации адсорбируемого вещества, встряхивании сорбента с раствором в течение определенного времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия, и определение концентрации вещества, оставшегося не адсорбированным. Удельная адсорбция и равновесная концентрация в растворе при постоянной температуре связаны эмпирическим уравнением изотермы Фрейндлиха.

За методологическую основу определения выбрано изучение буферности почв. Буферность почвы – это способность почвы поддерживать свойственную ей реакцию при добавлении к почве кислоты или щелочности. Буферность определялась по методу Арениуса.

Катионообменные свойства связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплек-

са (ППК). Наиболее общим показателем катионообменных свойств является *емкость катионного обмена* (ЕКО), которая характеризует количество отрицательных зарядов ППК или положительных зарядов обменных катионов. Определение катионообменных свойств взвешенных веществ определялось по методике Бобко-Аскинази в модификации Алешина.

Для оценки реальных сорбционных возможностей был заложен эксперимент по сорбции меди известными (по качеству) взвешенными веществами из растворов меди с заданными концентрациями. Моделировался аварийный сброс воды в реку с высокой концентрацией меди. В качестве имитационного раствора, на котором затем готовилась серия разбавления солей меди, использовался раствор хлорида натрия (о.с.ч.) с концентрацией хлорид-иона 0,1 г/л, приготовленный на бидистилляте. Это делалось для того, чтобы ионная сила имитационного раствора были близки с ионной силой речной воды. Затем в растворы с разными концентрациями меди добавлялось по 1,0 г препарата взвешенных веществ, приготовленного из активного ила сооружений очистки, и в течение 1 часа смесь перемешивалась. После этого раствор фильтровали. Определялась начальная и конечная концентрация меди в каждой порции раствора. Металл определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ПНДФ 14.1:2:4.143-98, 2004 г.).

Валовый состав взвешенных веществ определялся по следующим элементам: Al, Fe, Cd, Co, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Hg, Pb, Sr, Sb, Cr, Zn, азот общий, зольность, фосфор общий с применением методов атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (металлы), титриметрии и фотометрии.

#### **Результаты и обсуждение.**

Сравнение сорбционных возможностей ВВ проводилось с активированным углем (обладающим максимально возможной сорбционной способностью среди применяемых для очистки воды материалов).

Были изучены твердые среды, формирующие ВВ в реке:

- 1) песчаные донные отложения,
- 2) активный ил, взятый из разных блоков московского сооружения очистки бытовых стоков.

Из них готовились однородные препараты посредством сушки при 85°C и диспергирования в ступке до 1 мм.

В результате эксперимента нами выявлено, что донные отложения, состоящие в основном из песка, обладают худшими сорбционными свойствами, песок – самый плохой адсорбент среди исследованных материалов. Он формирует нижнюю границу сорбционной возможности ВВ (рис. 1).

Активный ил (3 пробы) был взят из разных блоков очистного сооружения, которые отличались различными технологиями очистки и разным составом поступающей на сооружения очистки воды. График сорбции подтверждает высокую сорбционную способность всех проб активного ила. Все три пробы активного ила занимают промежуточное место между активированным углем и донными отложениями.

Нами было показано, что свойства активного ила трех проб различаются (рис. 1).

Логарифмирование зависимости  $a = f(C_{\text{равн}})$  позволяет найти значения коэффициентов  $\beta$  и  $1/n$ . Постоянная  $\beta$  зависит от природы адсорбента и адсорбата, а значение  $1/n$  - зависит от природы адсорбата и температуры (рис. 1). По графику видно, что активный ил с блока 2 отличается от активного ила с блоков 1 и 3 по коэффициенту  $1/n$  при одинаковом адсорбате (уксусная кислота). Взвешенные вещества этого блока обладают более высокими сорбционными способностями (по сравнению с двумя другими) в зоне низких концентраций загрязнителя (от 1,4 до 15 ммоль/л), и, наоборот, меньшими – в зоне вы-

соких концентраций (от 15 до 100 ммоль/л). Это связано с тем, что на блок 2 поступает исходная вода с меньшим количеством алюминия и железа, а ВВ этого блока имеют максимальную зольность (вероятно за счет повышенного содержания пылеватых песчаных частиц, не оседающих в первичных отстойниках). Все эти отличия, несомненно влияют на сорбционные способности данных ВВ (табл. 3). Таким образом, влияние поступающей исходной воды оказывает влияние на потенциальные сорбционные возможности ВВ, поступающих в реку с данных очистных сооружений.

Оценка удельной поверхности взвешенных веществ различного генезиса позволяет дать количественную характеристику сорбционным способностям. Из таблицы 1 видно, что удельная поверхность активного ила (блок 1, 2, 3), довольно высока ( $\approx 450 \text{ м}^2/\text{г}$ ), по сравнению с донными отложениями ( $\approx 25 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и почвами с высоким содержанием органических соединений.

Сравнение кислотно-основной буферности активного ила, взятого с разных блоков очистных сооружений и донных отложений (рис. 2) показало, что последние обладают довольно высокой буферностью в кислотной зоне (рН менее 5). А активный ил показал высокую буферность, как в кислой зоне, так и в щелочной, что позволяет характеризовать их как ВВ высокой устойчивости к смене кислотно-основных свойств в речной воде. Это позволяет данным ВВ удерживать металлы в поглощенном состоянии.

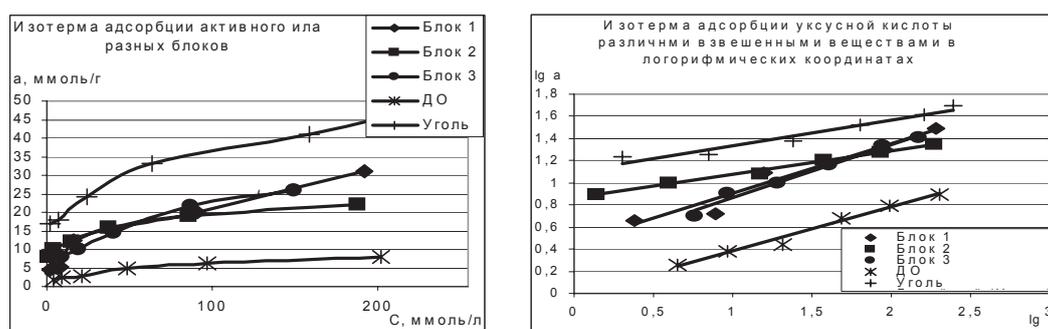


Рис. 1. Зависимость адсорбции от концентрации уксусной кислоты активным илом разного происхождения (правый график), зависимость адсорбции от концентрации уксусной кислоты в логарифмических координатах (левый график).

Таблица 1.

Удельная поверхность активного ила разных блоков и донных отложений.

| Образец | S м <sup>2</sup> /г | Доверительный интервал |
|---------|---------------------|------------------------|
| Блок 1  | 465,06              | 465,06 ± 4,81          |
| Блок 2  | 427,54              | 427,54 ± 2,45          |
| Блок 3  | 447,21              | 447,21 ± 2,17          |
| Д.О.    | 24,51               | 24,51 ± 0,91           |

Сравнение ЕКО различного активного ила и почв показало, что активный ил обладает высокой емкостью катионного обмена, даже в сравнении с почвами (табл. 2). При этом такая высокая емкость катионного обмена дает потенциальную возможность сорбировать большое количество металлов.

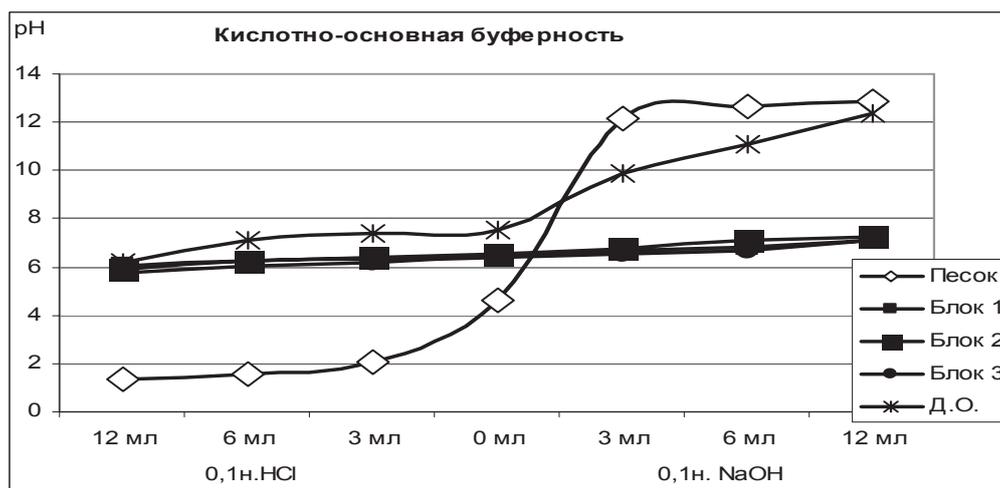


Рис. 2. Кислотно-основная буферность.

Таблица 2.

Емкость катионного обмена для различных почв (\*А.Н. Морозов, 1997. \*\* Л.Г. Котова).

| Почвообразующая порода | Емкость катионного обмена, мгэкв/100 г | Почвообразующая порода | Емкость катионного обмена, мгэкв/100 г |
|------------------------|--|------------------------|--|
| Песок                  | 2 – 4*                                 | Глина лёгкая           | 10 – 15*                               |
| Супесь                 | 4 – 6*                                 | Дерново-луговая почва  | 20**                                   |
| Суглинок легкий        | 6 – 8*                                 | Серая лесная почва     | 29**                                   |
| Суглинок средний       | 8 – 10*                                | Активный ил            | 91                                     |
| Суглинок тяжелый       | 8 – 12*                                |                        |  |

Одной из причин высокой ЕКО является большое содержание органического вещества, в отличие от донных отложений и почв (табл. 3).

Таблица 3.

Химический состав активного ила и донных отложений.

|                               | Блок -1 | Блок -2 | Блок-3 | ДО   |                          | Блок -1 | Блок -2 | Блок-3 | ДО   |
|-------------------------------|---------|---------|--------|------|--------------------------|---------|---------|--------|------|
| Азот общий, % сух. в-во       | 5,5     | 5,58    | 5,4    | 0,26 | Фосфор общ., % сух. в-во | 5       | 4,2     | 6,4    | 0,54 |
| Влажность, %                  | 3,9     | 2,5     | 2,8    | 2    | Cu, мг/кг                | 220     | 210     | 210    | 21   |
| Зольность, %                  | 32      | 46      | 34     | 98   | Ni, мг/кг                | 27      | 26      | 27     | 12   |
| Al, мг/кг                     | 30000   | 27000   | 29000  | 3400 | Hg, мг/кг                | 0,41    | 0,34    | 0,46   | 0,1  |
| Fe, мг/кг                     | 12000   | 10000   | 12000  | 9800 | Pb, мг/кг                | 13      | 12      | 14     | 7,1  |
| Ca, мг/кг                     | 28000   | 27000   | 28000  | 9600 | Sr, мг/кг                | 420     | 370     | 360    | 41   |
| Mg, мг/кг                     | 5200    | 6100    | 6000   | 1200 | Sb, мг/кг                | 1,6     | 1,5     | 1,3    | 1    |
| K <sub>2</sub> O, % сух. в-во | 0,66    | 0,8     | 0,74   | 0,24 | Cr общ, мг/кг            | 60      | 76      | 83     | 21   |
| Mn, мг/кг                     | 2000    | 1300    | 1400   | 330  | Zn, мг/кг                | 720     | 750     | 790    | 95   |

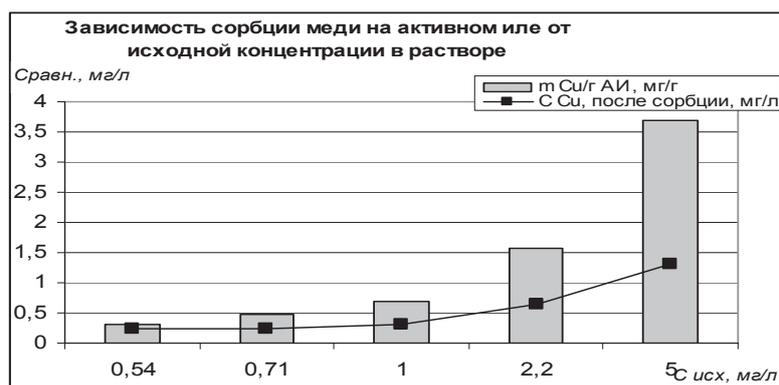


Рис. 3. Зависимость сорбции меди на активном иле от исходной концентрации.

Из графика (рис. 3) видно, что даже при аварийно высоких концентрациях меди (от 0,5 до 5 мг/л) в анализируемой воде, процент меди по массе, адсорбированной на активном иле, составлял до 70% (рис. 3), что составляет до 4 г/кг. При этом содержание меди по валовому составу составляло около 200 мг/кг (табл. 3). Таким образом, на активном иле может сорбироваться до 200% меди в сравнении с первоначальной концентрации в образце.

Потенциальные возможности и технологические приемы доочистки с использованием активного ила для рек не изучены и требуют дальнейшего изучения.

### Выводы.

Сорбционные возможности активного ила находятся между активированным углем – эталонным адсорбентом, и песчаными донными отложениями – адсорбентами, с низкой сорбционной способностью.

Высокая удельная поверхность активного ила позволяет оценить их как материал для использования в очистке речных вод от различных поллютантов антропогенного происхождения.

Высокая кислотно-основная буферность активного ила, по сравнению с песком и песчаными донными отложениями, характеризует их как твердую среду с высокими потенциальными возможностями по удержанию тяжелых металлов.

Емкость катионного обмена активного ила выше, чем у почв и донных отложений. Поступающая исходная вода на сооружения очистки оказывает влияние на потенциальные сорбционные возможности взвеси, поступающей в реку с данных очистных сооружений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Письменко В.Т., Калюкова Е.Н. Коллоидная химия. Методические указания к лабораторной работе по коллоидной химии. Ульяновск: УлГТУ, 2007. 76 с.
2. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
3. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416с.
4. Физико-химические методы исследования почв. / под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. – М.: изд. МГУ, 1980. 382 с.
5. Воробьева Л.А. Химический анализ почв: Учебник. М.: изд. МГУ, 1998. 2721 с.
6. Морозов А.Н. Особенность концепции и особенности местных методик, используемых для вычисления водопотребления растений и графиков полива, ФАО в НИЦ МКВК, 1997.
7. Котова Л.Г. А.Ю. Прокофьев, И.А. Арефьева, И.Г. Петрова Режим функционирования и оценка устойчивости агроэкосистем в зависимости от типа загрязненности фторидами почв // Сибирс-

P. Shashkina, Yu. Dedkov

ASSESSMENT OF SORPTION CAPACITIES RIVER suspended matter of different genesis

*Abstract.* Toxicity of river water is largely determined by their self-purification processes, in particular the sorption of pollutants by suspended substances. Sorption ability of SS river water depends on the quality of incoming water, the species composition of plankton and its production characteristics. Studied the sorption capacity of SS river water in the release of treated effluent. We show that the SS with cleaning facilities (active sludge) have a higher sorption ability as compared with mineral particles. This sorption capacity of active sludge depend on water treatment technology.

*Keywords:* sorption, activated sludge, suspended solids, chemical ecology.