

УДК 628.381.1

АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОСАДІВ ПОБУТОВИХ СТІЧНИХ ВОД ЩОДО КАТІОНІВ АМОНІЮ, ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

О.М. Марченко, аспірант*

Г.М. Пшинко, доктор хімічних наук

В.Я. Демченко, кандидат хімічних наук

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

Встановлено, що рідка фаза осадів стічних вод займає менше 80% від всього об'єму осадів, а більше 28% об'єму – зв'язана з твердою фазою вода, яка містить також неспецифічно адсорбовані іони. На основі коефіцієнтів розподілу металів між твердою і рідкою фазами осадів стічних вод визначено ряд, в якому зростає адсорбційна здатність твердої фази до лужних та лужно-земельних металів, – $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Використовуючи конкурентне витіснення катіонообмінних іонів металів іонами амонію, ряд було доповнено амоній-іонами – $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$.

Вступ. Утилізація осадів побутових стічних вод (ОСВ) в якості сільськогосподарського добрива добре відома [1, 2]. Такому використанню перешкоджає наявність в осадах великої кількості важких металів, які можуть токсично впливати безпосередньо на рослинність, або накопичуватись в трофічних ланцюгах екосистем [3]. Сучасна практика правового врегулювання цього питання дозволяє використання ОСВ при додатковому контролі місцевими органами управління [4, 5].

Відомо, що внесення осадів у сільськогосподарські ґрунти може слугувати основним джерелом антропогенної появи в них важких металів [6] і спричиняє підвищення концентрацій рухомих форм останніх [7]. З іншого боку, основну роль в іммобілізації та міграції важких металів

в агроекосистемах відіграє їх адсорбція [8] на органічних та неорганічних складових ґрунтів. Концентрації адсорбційних центрів ОСВ і сорбованих лужних та лужноземельних металів на декілька порядків вищі за загальні концентрації важких металів. Тому для якісного та кількісного розуміння поведінки токсичних металів в оброблених ОСВ ґрунтах необхідна інформація щодо адсорбційної ємності та специфічності твердої фази ОСВ, як ґрунтоутворюючої речовини. Наразі таких досліджень мало [9, 10], у порівнянні з розвитком питання кондиціонування ОСВ [11].

Мета роботи – дослідити суміжну адсорбцію іонів лужних (Na, K) та лужноземельних (Mg, Ca) металів, а також амоній-іону на твердій фазі осадів стічних

*Науковий керівник – професор Г.М. Пшинко.



вод. Для цього досліджували: загальний вміст металів в осадах та окремо в їх рідкій фазі; розподіл металів та амоній-іону при змішуванні твердої фази осадів з розчином солей натрію та амонію; катіонообмінну ємність твердої фази осадів.

Методика досліджень. Проби неущільненого, аеробно стабілізованого надлишкового активного мулу Бортницької станції аерації м. Києва відбирали в пластикові ємності, попередньо вимиті та вистояні в дистильованій воді.

Визначення вологості проводили відомими методами [12]. рН ОСВ визначали іономіром И-160 МИ зі скляним електродом, окисно-відновний потенціал – з виставленням платинового електрода. Визначення концентрацій металів Na, K, Mg, Ca та Al проводили методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії (ААС) з полум'яним збудженням (спектрометр С-115М1). Визначення концентрацій металів у рідкій фазі ОСВ проводили після центрифугування (центрифуга ОС-6М) в пластикових пробірках при відцентровому прискоренні 3400 g. Отриманий при цьому супернатант розводили в мірних колбах та додавали концентровану азотну кислоту «хч» для стабілізації проб. Для визначення загальної концентрації металів в ОСВ аліквоти осаду попередньо випаровували та розкладали сумішню концентрованих азотної та соляної «осч» кислот в об'ємному співвідношенні 2:1 в СВЧ-пічці при нагріві до 175 °С, далі проби фільтрували та розбавляли в мірних колбах.

Дослідження катіонообмінної ємності твердої фази ОСВ проводили після відкремлення рідкої фази центрифугуванням аліквот, як вказано вище, та одноразового промивання отриманої твердої фази дистильованою водою об'ємом, рівним супернатанту. Таким чином відділяли йони, які знаходились в капілярно зв'язаній воді [12–14] від адсорбованих. Далі до

твердої фази додавали 1,25 М розчин NH_4NO_3 , об'єм якого відповідає супернатанту, перемішували протягом 1 год, центрифугували, а супернатант збирали в мірну колбу. Тверду фазу переносили на беззольний фільтр, попередньо промитий 0,1 М HCl та дистильованою водою, промивали 1,25 М розчином NH_4NO_3 , і екстракт об'єднували з попередньо отриманим супернатантом [15]. Суміш підкислювали концентрованою HNO_3 та доводили до мітки дистильованою водою. В отриманій витяжці визначали вміст іонів Na, K, Mg, Ca, Al.

Дослідження конкурентного витіснення лужних та лужноземельних металів проводили після промивання твердої фази ОСВ, як при визначенні катіонообмінної ємності. Для цього до твердої фази додавали суміші NH_4NO_3 та NaNO_3 з загальною концентрацією 100 мкМ у співвідношенні (об'єм рівний супернатанту при первинному відділенні рідкої фази ОСВ) 100:0; 28,6:71,4; 10:90; 1:99; 0:100. Суспензію осаду перемішували протягом 1,5 год і центрифугували. У витяжках визначали вміст іонів Na, K, Mg, Ca після їх підготовки, як вказано вище. Амоній-іони визначали відгонкою, як при визначенні загального азоту за методом К'ельдаля, для чого відбирали аліквотну частину екстрактів, додавали концентровану сірчану кислоту «хч», і далі проводили відгонку азоту не спалюючи попередньо проби [16].

Для оцінки концентрації всіх іонів, що утворюються при промиванні твердої фази ОСВ, вимірювали електропровідність. Для цього відділяли тверду фазу центрифугуванням і двічі промивали дистильованою водою, як вказано вище. В екстрактах вимірювали електропровідність кондуктоміром HI98303 DIST3 EC Tester.

Для всіх дослідів проводили та враховували контролі. Весь посуд, що контакту-

вав з досліджуваними речовинами, вистоявали 2-4 год у розведеній HNO_3 , промивали та вистоявали в дистильованій воді двічі по 12-24 год.

Результати та їх обговорення.

Отримані значення концентрацій лужних металів в осаді (табл.) вказують на їх переважну присутність в рідкій фазі ОСВ. Враховуючи дані катіонообмінної ємності, можна визначити частку об'єму рідкої фази в одиниці всього осаду. Визначено, що об'ємна частка рідкої фази складає $65 \pm 15\%$ з даних для Na^+ і $60 \pm 20\%$ – з даних для K^+ . При цьому вологість ОСВ складала $98,68 \pm 0,05\%$. Таким чином, рідка фаза із дослідженими властивостями складала менше 80% об'єму ОСВ, а решта – зв'язана з твердими речовинами осаду рідина, яка містить у т. ч. неспецифічно адсорбовані речовини. Враховуючи ці дані можемо розрахувати коефіцієнти розподілу іонів металів між рідкою та твердою фазами за формулою [17]:

$$K = \frac{C_{\text{адс}}}{C_{\text{розч}}} \cdot 100\%,$$

де $C_{\text{адс}}$ – концентрація адсорбованого твердою фазою металу, мМ; $C_{\text{розч}}$ – концентрація металу в рідкій фазі, мМ.

При цьому для іонів лужних металів адсорбованими вважали лише катіонообмінні форми, а для Mg^{2+} та Ca^{2+} врахували частку рідкої фази в загальному об'ємі ОСВ, яку прийняли за 70% . Отже, досліджувані метали можна розташувати за

збільшенням їх здатності до загальної сорбції на твердій фазі ОСВ в ряд: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, що корелює з їх ступенем іонного зв'язку $e^2/\text{г}$.

Конкурентне витіснення іонів металів з адсорбційних центрів (рис.) дає змогу розташувати йони амонію в вищезазначеному ряду адсорбційної здатності елементів на твердій фазі осаду. Оскільки катіонообмінна ємність осаду – $6,5 \pm 0,5$ мМ/л, або 470 ± 30 мМ/кг (в перерахунку на суху речовину осаду), а максимальна адсорбована кількість введених іонів Na^+ чи NH_4^+ становила 55 і 43 мМ відповідно, тому адсорбцію можна вважати неспецифічною. Слід зазначити, що співвідношення між кількостями неспецифічно адсорбованих іонів, очевидно, відрізнялись від таких для вихідного осаду. Проте місце NH_4^+ -іонів у приведеному ряду може бути використане для первинної оцінки. Оскільки амоній-іони витісняють K^+ сильніше за введені іони натрію, а витіснена частка Mg^{2+} та Ca^{2+} при малій кількості внесених амоній-іонів змінюються не суттєво, можна зробити висновок про більшу спорідненість з твердою фазою амоній-іонів ніж K^+ і меншу ніж Mg^{2+} . Зменшення частки витіснених лужноземельних металів при великій концентрації введених амоній-іонів імовірно спричинене перерозподілом металів між центрами специфічної адсорбції. При цьому звільнені центри іонів калію стають доступни-

Таблиця. Концентрації елементів в осаді побутових стічних вод та коефіцієнти їх розподілу між фазами

Метал	Концентрація в осаді				Коефіцієнт розподілу між фазами
	Загальна, мМ	В рідкій фазі, мМ	Об'ємна катіонообмінна, мМ	Масова катіонообмінна, мг/кг	
Na	$2,55 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,7$	$0,20 \pm 0,03$	345 ± 50	0,1
K	$2,20 \pm 0,25$	$2,6 \pm 0,5$	$0,70 \pm 0,09$	2050 ± 250	0,5
Mg	$4,1 \pm 0,4$	$1,30 \pm 0,25$	$1,8 \pm 0,2$	12000 ± 1200	7,5
Ca	$13,4 \pm 1,4$	$1,15 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	3300 ± 350	1,75
Al	$3,0 \pm 0,3$	<0,1	<0,03	<50	>30



ми для Mg^{2+} та Ca^{2+} . Таким чином, на основі отриманих результатів можна записати ряд спорідненості іонів до твердої фази, а саме: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

Визначення електропровідності рідкої фази ОСВ (1850 мкСм/см) та промивних розчинів (перше промивання, мкСм/см, – 325; друге – 120) показали, що кількість іонів в промивних розчинах на порядок менша за кількість в рідкій фазі ОСВ. Таким чином, одного промивання осадів дистильованою водою достатньо, щоб залишок неспецифічно адсорбованих іонів був не суттєвий.

Внесення ОСВ в сільськогосподарські ґрунти загалом обмежується кількістю внесених важких металів. Тому необхідна поживна кількість макро- та мікроелементів може не забезпечуватись лише осадами. При наступному внесенні інших добрив, у т. ч. неорганічних, відбуватиметься перерозподіл катіонів між вільними та зв'язаними формами. А через великі концентрації таких іонів в порівнянні з концентраціями важких металів, міграція останніх мусить істотно залежати від адсорбції лужних та лужноземельних металів [7, 18, 19]. Відомо [17, 20, 21], що іони Cu і Zn серед інших металів мають найменшу адсорбційну здатність, але їх надлишок в твердій речовині осадів в порівнянні з природними ґрунтами найбільший [2]. Отже, існує великий ризик витіснення рухомих форм цих металів і їх накопичення в рослинності, що й спостерігається [7].

Найпростішим шляхом подолання наявної проблеми є додавання до осадів вуглеводів, зокрема відходів сільського господарства [22, 23], з наступним компостуванням. Але для комплексного вирішення питання необхідні дослідження з конкурентної адсорбції іонів важких, лужних та лужноземельних металів в ґрунтах та ОСВ.

Висновки

Рідка фаза осадів стічних вод займає менше 80 % від об'єму цілісних осадів, а

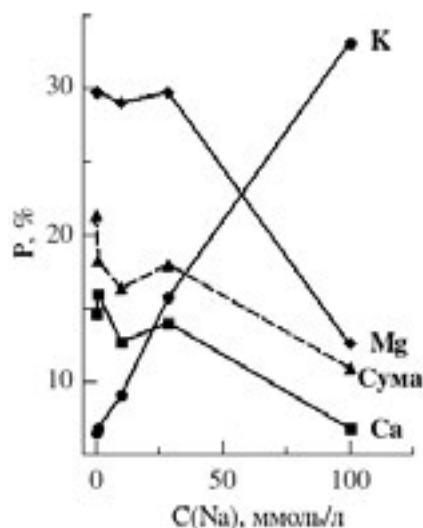


Рис. Вплив концентрації Na^+ в суміші NH_4NO_3 та $NaNO_3$ загальною концентрацією 100 мМ на десорбцію катіонів металів: на осі абсцис розташовано концентрацію доданого Na $C(Na)$, на осі ординат – частку витіснених катіонів P

більше 28 % об'єму складає вода, зв'язана з твердою фазою, яка містить й неспецифічно адсорбовані іони. Врахування цього фактору дозволяє більш коректно визначити коефіцієнти розподілу металів між твердою і рідкою фазами за наявності значень загальних концентрацій елементів в осаді та його рідкій фазі. Ряд, в якому збільшується спорідненість іонів лужних та лужноземельних металів до твердої фази осадів стічних вод, є таким: $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

Використовуючи конкурентне витіснення катіонообмінних іонів NH_4^+ -іоном, ряд спорідненості доповнюється амоній-іоном: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Останній не слід вважати чітко визначеним, а лише достатньо коректною оцінкою реальному ряду спорідненості, оскільки розташування амоній-іонів визначалося при переважній неспецифічній адсорбції NH_4^+ та Na^+ , що відрізняється від звичайного стану осадів стічних вод.

Література

11. Долина Л.Ф., Машихина П.Б. Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения. – Днепропетровск: Контигент, 2014. – 211 с.
12. Марченко А.М., Пшинко Г.Н., Демченко В.Я. Экологическое обоснование стабильно высоких концентраций тяжелых металлов в осадках бытовых сточных вод // Химия и технология воды. – 2015. – 37. – С. 375–382.
13. Eisler R. Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 950 p.
14. Council Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture
15. ДСТУ 7369:2013 Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення
16. Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales // The Science of the Total Environment. – 2003. – 311. – P. 205–219.
17. Planquart P., Bonin G., Prone A., Massiani C. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings // The Science of the Total Environment. – 1999. – 241. – P.161–179.
18. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – 277. – P. 1–18.
19. Bermond A., Sommer G. Simulation of heavy metals extraction in soil samples compared with experimental results // Environmental Technology Letters. – 1989. – 10. – P. 989–994.
20. Calvet R., Bourgeois S., Msaky J.J. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1990. – 39. – P. 31–45.
21. Babel S., del Mundo Dacera D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review // Waste Management. – 2006. – 26. – 988–1004.
22. Терещук А.И. Исследование и переработка осадков сточных вод. – Львів: Вища школа, 1988. – 148 с.
23. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
24. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
25. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: МГУ, 1970. – 487 с.
26. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
27. Gomes P.C., Fontes M.P.F., da Silva A.G., de Mendonca E.S., Netto A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by brazilian soils // Soil Science Society of America Journal. – 2001. – 65. – P. 115–1121.
28. F rstner U. Metal speciation - general concepts and applications // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1993. – 51. – P. 5–23.
29. Arunachalam J., Emos H., Krasnodebska B., Mohl C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples // The Science of the Total Environment. – 1996. – 181. – P. 147–159.
30. Fontes M.P.F., Gomes P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils // Applied Geochemistry. – 2003. – 18. – P. 795–804.
31. Важкі метали у ґрунтах українського полісся та київського мегаполісу / Самчук А.І., Кураєва І.В., Єгоров О.С. та ін. – К.: Наукова думка, 2006. – 108 с.
32. Никонская Г.Н., Калининченко К.В. Биовыщелачивание тяжелых металлов из иловых осадков после биологической очистки муниципальных сточных вод // Химия и технология воды. – 2013. – 35. – С. 140–150.
33. Калініченко К.В., Ніковська Г.М., Ульберг З.Р. Поверхневі властивості та стійкість мулових колоїдних систем в процесі екстракції важких металів // Доповіді НАН України. – 2014. – С. 114–119.

АННОТАЦІЯ

Марченко А.М., Пшинко Г.Н., Демченко В.Я.

Адсорбційна здатність осадків побутових сточних вод к катионам аміака, щелочних і щелочноземельних металів // Біоресурси і природокористування. – 2015. – 7, № 3–4. – С. 58–62.

Определено, что жидкая фаза осадков сточных вод занимает менее 80 % от всего объема осадков, а более 28 % объема составляет связанная с твердыми веществами вода, содержащая в т. ч. неспецифически адсорбированные ионы. На основании коэффициентов распределения металлов между твердой и жидкой фазами осадков определен ряд, в котором возрастает адсорбционная способность твердой фазы осадков сточных вод к щелочным и щелочноземельным металлам, – $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Используя конкурентное вытеснение катионообменных ионов аммиак-ионами, ряд средств был пополнен – $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.

SUMMARY

O. Marchenko, G. Pshinko, V. Demchenko.

Adsorptive properties of sewage sludge for cations of ammonia, alkali and alkaline earth metals // Biological Resources and Nature Management. – 2015. – 7, № 3–4. – P. 58–62.

It was found, that the liquid phase of a sewage sludge surmounts to less than 80 % of a total sludge volume. Moreover, 28 % of the sludge volume is due to water bound with the solid phase, which contains among other non-specifically adsorbed ions. Based on the metal distribution coefficients between the solid and the liquid phases of a sludge, affinity sequence for alkali and alkaline earth metals was found, which, in order of rise of their affinity, is: $Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$. Using competitive adsorption of cationexchange ions, the sequence was complemented to include ammonia ions, and was found to be: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$.