

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 669.295.05

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ГАЗООБРАЗНЫМИ, ЖИДКИМИ И ТВЕРДЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ

Гринь С.А., Питак И.В., Звягинцева Ю.Ю., Ляпунова О.В., Цалина Д.С.
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

В статье исследовано взаимодействие аэрозольных частиц техногенного происхождения с атмосферными аэрозолями, с грунтовыми водами и почвенными растворами. Ванадий в природе более распространен, чем медь, цинк, свинец и олово, но он редко встречается в виде собственно ванадиевых месторождений. Обладая склонностью к рассеянию, он часто встречается в качестве примеси в различных минералах горных породах: прежде всего, в осадочных железных рудах и титаномагнетитах, а так же в апатитах, глинах, бокситах, рудах многих урановых месторождений, фосфоритах, асфальтитах, битумах и нефти. Промышленным источником ванадия служат титаномагнетитовые руды (содержание ванадия достигает 1%) и осадочные железные руды, содержащие до 1% ванадия [1]. При переработке этих руд ванадий извлекается из шлаков от передела чугуна в сталь. В качестве побочного продукта ванадий извлекают при переработке уранового сырья, фосфоритов, бокситов, различных органических отложений. Вторичными сырьевыми источниками получения ванадия в Украине могут быть отходы производства титановой губки, глинозема, пигментного диоксида титана, отработанные ванадиевые катализаторы химическом промышленности, твердые отходы сжигания мазута, который используется для ТЭС и ГЭС. В результате работы электрических станций, что работают на мазуте, образуются ванадийсодержащие шлаки из которых получают пентаоксид ванадия. Как было показано при проведении термодинамических расчетов [2], наиболее вероятной формой существования соединений ванадия являются ванадаты щелочных и переходных металлов. Часть этих соединений переносится воздушным путем с золой уноса, однако окончательной стадией их распространения является взаимодействие с природными водами. Характерной особенностью распространения ванадия в организме является быстрое равномерное поглощение его всеми органами и тканями после попадания в организм.

Исходя из того, наиболее вероятными источниками загрязнения окружающей среды являются:

- перенос ванадийсодержащих твердых аэрозолей, образующихся при выбросах топочных газов и с пылью шламонакопителей;
- перенос соединений ванадия в составе атмосферных осадков в виде жидкого аэрозоля;
- утечка растворов ванадиевых солей из шламонакопителей при вымывании их осадками и грунтовыми водами;
- преимущественного выпадения твердых аэрозолей и ванадийсодержащих осадков.

Ключевые слова: аэрозоли, токсические отходы, ванадий, пути распространения, загрязнение окружающей природной среды.

Постановка проблемы. При техногенном типе экономического развития количество источников загрязнения почвы увеличивается в результате деятельности разного рода потребителей. Основным негативным воздействием этих факторов является сокращение буферных свойств, т.е. способности почвы впитывать загрязняющие вещества. Степень ослабления этого действия трудно оценить, однако во многих регионах Европы имеются признаки того, что данные свойства почв находятся на границе истощения. Особенно это действенно для токсических отходов техногенного происхождения. В этом направлении проводится не достаточно научных исследований, что обуславливает актуальность темы статьи и рассматриваемых в ней вопросов.

Анализ последних исследований и публикаций. Проблеме влияния взаимодействия твердых аэрозольных частиц с атмосферными аэрозолями посвящены работы Jaenicke R (New York, 1987) [3]. Данные экспериментов изложены в [5]. Состав почвенного раствора Украины рассмотрен [9]. Однако фоновое загрязнение окружающей среды в последнее время только увеличивается.

Данные о влияющих факторах исследованы недостаточно.

Постановка задачи и формулирование целей статьи. Задачей работы является определение путей распространения токсических отходов ванадия с природными водами и атмосферными аэрозолями во избежание дальнейшему загрязнению экосистем.

Изложение основного материала исследования. Химия взаимодействия твердых аэрозольных частиц с атмосферными аэрозолями в основном определяется их составом, который в свою очередь сильно зависит от происхождения. К основным элементам в составе почвенно-эрозийного аэрозоля относятся кремний и кальций. Важной составной частью морских аэрозолей является их солевая компонента. Значительную долю атмосферных аэрозолей составляют аэрозоли газохимического происхождения. К легко растворимым компонентам относятся соединения K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , $LiCl$, $CaCl_2$, MgC_2 , NH_4NO_3 [11]. Частицы этих соединений могут превращаться в капли водных растворов при относительной влажности менее 60%. Суммарная массовая кон-

центрация таких компонентов в тропосферных атмосферных частицах не превосходит 15%. Другие растворимые компоненты ((NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, MgSO₄, NaNO₃, KNO₃, NaCl, KCl, NH₄Cl), составляющие основную долю тропосферного аэрозоля субмикронной фракции, образуют водные растворы при влажности более 74%. Основным при этом является сульфатный аэрозоль, состоящий преимущественно из сернокислого аммония (NH₄)₂SO₄. Частицы сернокислого аммония образуют растворы при влажности >80%.

Таблица 1
Массовая концентрация аэрозоля (мкг/м³)

	Район промышленного города	В глубине континентов	Морской воздух Над Атлантикой	Полярный район	Стратосфера
В целом	130	9	13	3,3	1,3
Растворимые	70	6	12	2,9	1,3
Нерастворимые	60	3	1	0,4	0
Масса органической части	56	4	2	0,14	0

Источник [3]

В табл. 1 представлены данные о характерной полной массовой концентрации атмосферных частиц в разных условиях и вкладе в нее различных составляющих, что дает ясное представление о типичной массовой концентрации аэрозольных частиц в различных регионах при разных условиях [3]. Значительную долю субмикронной аэрозольной фракции в промышленных и городских районах могут составлять частицы сажи, однако все же большую часть промышленных аэрозолей составляют растворимые примеси.

Анализируя накопленные в литературе данные о составе атмосферных аэрозольных частицах, А.Г. Лактионов выделяет четыре их типа [4]. В табл. 2 представлены результаты его обобщений. В целом для аэрозоля I типа (океанической воды) плотность равна 2,26 г/см³; для аэрозолей II, III, IV типов $\rho=2,06\pm 0,12$ г/см³. Между

средней молярной массой аэрозольных частиц M (г/моль) и водородным показателем pH обнаружена довольно высокая коррелятивная связь, позволившая авторам рекомендовать соотношение $M=(6,1pH+10,8)$, где M – средняя масса аэрозольных частиц, г/моль; pH – водородный показатель аэрозольных частиц.

Таким образом типичными для промышленного региона Украины является кислый аэрозоль с низкими значениями водородного показателя (до 4), что приводит к значительному повышению скорости растворения соединений ванадия в атмосферных аэрозолях.

Как показали данные экспериментов [5] вероятность растворения твердой частицы в капле аэрозоля равна практически 100%, а время растворения составляет сотые доли секунды, особенно при отклонении pH среды от нейтральной. Вследствие присутствия в аэрозолях ионов аммония, возможно образование метаванадата аммония, обладающего наименьшей растворимостью в ряду ванадатов, а также растворов сернокислого ванадила, преимущественно образующихся в растворах серной кислоты. Образование последнего соединения наиболее вероятно в условиях низких температур окружающей среды, когда происходит интенсивное каплеобразование в среде дымовых газов, обладающих высокой влажностью и высоким содержанием оксидов серы. При этом, повышенные температуры (свыше 50°C) значительно увеличивает скорость растворения твердых соединений ванадия в образующихся каплях слабой серной кислоты.

Образовавшиеся аэрозоли и нерастворимые частицы оксидов алюминия и кремния становятся ядрами конденсации атмосферной влаги, способствуя образованию дождевых капель в теплое время года и кристаллов снега в холодное. При этом практически весь исходный твердый аэрозоль выпадает с осадками.

Таким образом, мелкие частицы твердого аэрозоля (с размером до 0,1 мкм) в нижних слоях атмосферы при повышенной влажности имеют гораздо меньшее время жизни, определяемое в основном временем от выброса до конденсации и выпадения осадков.

Таблица 2

Ионный состав осадков, образовавшихся на аэрозолях разного типа [4]

Тип аэрозоля	Концентрация ионов, мг/л									
	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻
I	6 · 10 ⁻⁶	10 ⁴	380		400	1270	1,9-104		2,650	140
II	7,2 · 10 ⁻²	0,086	0,081	0,41	0,24	0,035	0,296	2,5	3,66	0
III	1,2 · 10 ⁻²	0,20	0,18	0,71	0,71	0,21	1,45	1,41	1,72	0,93
IV	2 · 10 ⁻³	1,7	0,8	1,3	2,2	1,8	2,5	1,8	10,5	7,7

Тип аэрозоля	m , мг/л	M , г/моль	ρ , г/см ³	pH	Примечание
I	3,38 · 10 ⁴	31,5	2,26	8,2	Океаническая вода
II	7,38	38,1	2,16	4,1	Городской аэрозоль
III	7,53	40,1	2,0	4,9	Сельский аэрозоль
IV	30,3	47,9	2,07	5,7	Юго-запад ЕТС СССР (степи, Днепропетровск, Симферополь, Киев)

m – концентрация аэрозольных частиц;

M – средняя молярная масса частицы;

ρ – средняя плотность аэрозоля;

pH – водородный показатель для раствора аэрозоля

Источник: [4]

Таблица 3

Средние пределы варьирования концентраций основных элементов почвенных растворов

Ионы	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ , K ⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Концентрация, мг/л	30-200	15-50	следы-60	10-13	2-4	следы-0,2	20-200	50-160	следы-60

Источники: [6]

Следующим фактором, определяющим степень загрязнения окружающей среды, является взаимодействие соединений ванадия с грунтовыми водами и почвенными растворами, что может наблюдаться в случае осаждения твердых аэрозолей, унесенных с шламонакопителей, с дымовыми газами (при отсутствии осадков) либо в случае прямого взаимодействия грунтовых вод с отвалами шлаков и мламмов.

Почвенные растворы и грунтовые воды различных типов почв содержат преимущественно легкорастворимые соединения. Катионы представлены главным образом Ca²⁺, Mg²⁺, K, Na⁺, NH₄⁺, Н⁺, число анионов входят NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, присутствуют так же фосфаты, бораты, гуматы, низкомолекулярные соединения типа простых сахаров, аминокислот и др. Состав почвенных растворов зависит от типа почвы и условий почвообразования. Содержание основных ионов в почвенных растворах по Е.И. Шиловой приведено в табл. 3. Абсолютные концентрации варьируются по сезонам года, но соотношение компонентов в основном сохраняется [6].

Степень засоленности почвенных вод меняется в очень широких пределах. В засоленных почвах концентрация почвенного раствора находится в пределах от десятых долей до нескольких целых граммов в литре. Наиболее разбавлены почвенные растворы гумидных регионов; для позолистых, дерново-подзолистых, красноземных и желтоземных почв концентрация растворов не превышает обычно 0,5-1 г/л, редко достигая 2-5 г/л. В черноземах, которые характерны для большей части территории Украины, концентрация почвенных растворов повышается до 2-4 г/л, а для солончаков до 350-420 г/л [8].

Состав почвенного раствора в наибольшей степени определяется составом почвы, представляющей собой смесь труднорастворимых неорганических солей и органических веществ, обладающих способностью к удержанию тех или иных ионов из почвенного раствора (т.е. обладающих ионообменными свойствами). В результате растворы почвы можно разделить по кислотности и окислительно-восстановительному потенциалу почвенного раствора.

Наибольшее значение водородного показателя имеют почвы степной части Украины (Южные степные районы и восток Украины). Значения рН почвенных растворов этих почв находится на уровне -7-7,5. Черноземы имеют реакцию близкую к нейтральной или слабोकислую (рН=6,5-7,1). Наибольшей кислотностью обладают почвы западных районов Украины и Полесья (рН=6-6,5).

По окислительным свойствам все перечисленные типы почв относятся к почвам с преобладанием окислительных процессов (окислительно-восстановительный потенциал в среднем выше 450 мВ).

Таким образом, в среднем состав почвенных растворов Украины характеризуется степенью

минерализации порядка 2-10 г/л, значениями рН в пределах от 6 до 7,5 и окислительно-восстановительным потенциалом от 450 до 750 мВ.

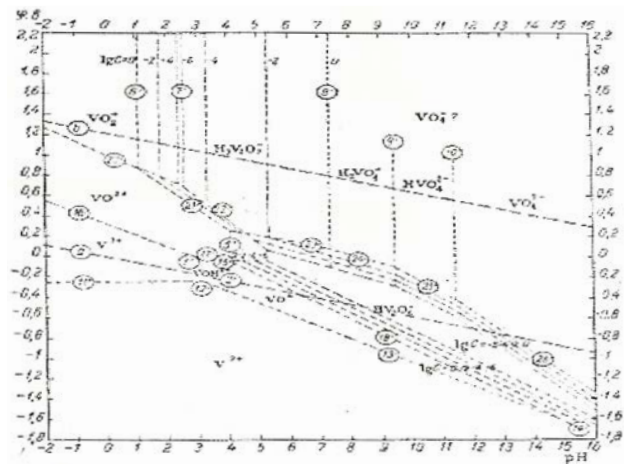


Рис. 1. Преобладающие формы существования соединений ванадия (V) в зависимости от рН среды и величины окислительно-восстановительного потенциала

Источники: [8]

На диаграмме Пубе (рис. 1) это соответствует преобладанию в растворе ортованадата общей формулой H₂VO₄ [8]. Необходимо отметить, что данные значения рН раствора соответствуют наименьшей скорости растворения соединений ванадия (рис. 3) [10]. И наименьшей их растворимости (рис. 2) [9]. Однако, учитывая окислительный характер раствора и в связи с этим малую вероятность образования соединений четырех-валентного ванадия, равновесная растворимость ванадия составит порядка 3-10 г/л, что более чем в 50000 раз превышает ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения.

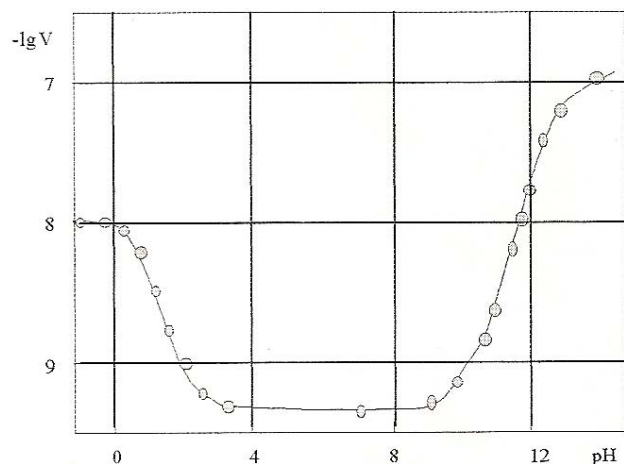


Рис. 2. Зависимость скорости растворения (V, г · с⁻¹ · см⁻²)

Источники: [9]

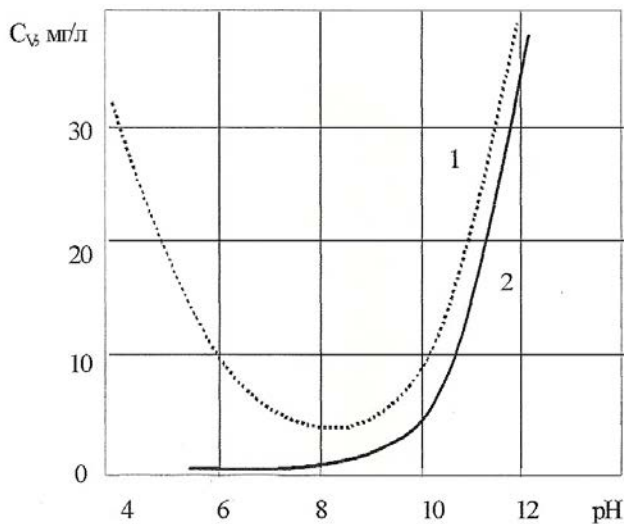


Рис. 3. Зависимость концентрации ванадия в растворе от величины pH:
1) четырехвалентный
2) пятивалентный ванадий

Источник: [10]

Наличие органических веществ в почве может изменять приведенные значения. При взаимодействии ненасыщенных по ванадию грунтов с ванадийсодержащими растворами (например в виде осадков) за счет адсорбции части многовалентных ионов (в т.ч. и ванадиевых соединений) концентрация соединений ванадия может снизиться. Однако несмотря на высокую обменную емкость некоторых видов почв (в частности черноземов), достигающую до 30-40 мг-экв/100 г почвы, при постоянном поступлении ванадийсодер-

жащих растворов их поглотительные свойства уменьшаются и они практически не оказывают влияния на концентрацию почвенных растворов.

Таким образом, химизм взаимодействия соединений ванадия с грунтовыми и почвенными водами можно в первом приближении рассматривать как процесс растворения в нейтральных растворах солей натрия и кальция. При этом максимальная концентрация соединений ванадия в почвенных растворах будет находиться в пределах до 5 г/л, что значительно выше значений ПДК для ванадия (V). Богатые органикой почвы могут частично поглощать соединения ванадия, образуя фильтрующий слой, снижающий скорость распространения токсических соединений, но при этом повышающий концентрацию их в почве. При этом количество адсорбированного ванадия может достигать значений 500 мг/100 г почвы, образуя зоны (пятна) на поверхности почв сильно загрязненные соединениями ванадия.

Выводы. В ходе проведенного авторами исследования установлено, что существует четыре наиболее вероятных пути распространения токсических отходов, три из которых связаны с взаимодействием с природными водами.

Показано, что при отсутствии облачности большая часть твердых аэрозольных частиц оседает в непосредственной близости от источника выбросов, при этом концентрация будет убывать по экспоненциальной зависимости. Доказано, что состав атмосферных аэрозолей имеет кислотный состав и это способствует растворению в них твердых аэрозольных частиц, содержащих соединения ванадия, и переносу их в составе облачных образований на достаточно большие расстояния.

Список литературы:

1. Поляков А.Ю. Основы металлургии ванадия. — М.: Металлургиздат, 1959. — 139 с.
2. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. — Л.: Химия, 1977. — 392 с.
3. Jaenicke R. Aerosol physics and chemistry. Landolt — Burstein. New series Volume v/4b Meteorology: Physical and Chemical Properties of Air, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1987.
4. Лактионов А.Г. Равновесная гетерогенная конденсация. — Л.: Гидрометеиздат, 1988. — 278 с.
5. Химия окружающей среды / Под редакцией Дж.О.М. Бокриса. — М.: Химия, 1982. — 672 с.
6. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. — М.: Издательство МГУ, 1992. — 400 с.
7. Смирнов П.М., Муравин Э.А. Агрохимия. — М.: Агрохимиздат, 1991. — 288 с.
8. Справочник химика. Том III. — Л.: Химия, 1964. — 1008 с.
9. Луцик В.И., Поташников Ю.М., Луцик В.А. Поведение V2O5 в водных растворах / Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1985, № 3, с. 62-66.
10. Покровский В.Н., Аракчеев Е.П. Очистка сточных вод тепловых электростанций. — М.: Энергия, 1980. — 256 с.
11. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. — Л.: Гидрометеиздат, 1983. — 224 с.

Гринь С.О., Пітак І.В., Звягінцева Ю.Ю., Ляпунова О.В., Цаліна Д.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ГАЗОПОДІБНИМИ, РІДКИМИ ТА ТВЕРДИМИ СПОЛУКАМИ ВАНАДІЮ

Анотація

У статті досліджено взаємодію аерозольних частинок техногенного походження з атмосферними аерозолями, з ґрунтовими водами і ґрунтовими розчинами. Ванадій в природі більш поширений, ніж мідь, цинк, свинець і олово, але він рідко зустрічається у вигляді власне ванадієвих родовищ. Маючи здатність до розсіювання, він часто зустрічається в якості домішки в різних мінералах гірських породах: перш за все, в осадових залізних рудах і титаномагнетитах, а так само в апатитах, глинах, бокситів, рудах багатьох уранових родовищ, фосфоритах, асфальтитах, бітумах і нафти. Промисловим джерелом ванадію служать титаномагнетитові руди (вміст ванадію досягає 1%) і осадові залізні руди, що містять до 1% ванадію [1]. При переробці цих руд ванадій витягується із шлаків від переділу чавуну в сталь. В якості побічного продукту ванадій отримують при переробці уранової сировини, фосфоритів, бокситів, різних органічних покладів. Вторинними сировинними джерелами отримання ванадію в Україні можуть бути відходи виробництва титанової губки, глинозему, пігментного діоксиду титану, відпрацьовані ваналеві каталізатори хімічної промисловості, тверді відходи спалювання мазуту, який використовується для ТЕС і ГЕС. В результаті роботи електричних станцій, що працюють на мазуті, утворюються ванадіємісткі шлаки з яких отримують пентаоксид ванадію. Як було показано при проведенні термодинамічних розрахунків [2], найбільш вірогідною формою існування сполук ванадію є ванадати лужних і перехідних металів. Частина цих сполук переноситься повітряним шляхом із золи виносу, однак остаточною стадією їх розповсюдження є взаємодія з природними водами. Характерною особливістю поширення ванадію в організмі є швидке рівномірне поглинання його всіма органами і тканинами після попадання в організм.

Виходячи з того, найбільш вірогідними джерелами забруднення навколишнього середовища є:

- перенесення ванадіємістких твердих аерозолів, що утворюються при викидах топкових газів і з пилом шламонакопичувачів;
- перенесення сполук ванадію в складі атмосферних опадів у вигляді рідкого аерозолю;
- витік розчинів ванадієвих солей з шламонакопичувачів при вимиванні їх осадками і ґрунтовими водами;
- переважного випадання твердих аерозолів і опадів, які містять в своєму складі ванадій

Ключові слова: аерозолі, токсичні відходи, ванадій, шляхи поширення, забруднення навколишнього природного середовища.

Grin S.A., Pitak I.V., Zvyagintseva Yu.Yu., Lyapunova O.V., Tsalina D.S.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

ENVIRONMENTAL POLLUTION BY GASEOUS, LIQUID AND FIRM COMPOUNDS OF VANADIUM

Summary

In article interaction of aerosol particles of a technogenic origin with atmospheric aerosols, with ground waters and soil solutions is researched. Vanadium is more widespread in the nature, than copper, zinc, lead and tin, but it seldom meets in the form of actually vanadic fields. Having tendency to dispersion, it often meets as impurity in various minerals rocks: first of all, in sedimentary iron ores and the titanomagnetitakh, and also in apatites, clays, bauxites, ores of many uranium fields, phosphorites, asphaltites, bitumens and oil. Titanium magnetite ores (content of vanadium reaches 1%) and the sedimentary iron ores containing up to 1% of vanadium [1] are an industrial source of vanadium. In case of conversion of these ores vanadium is extracted from slags from processing of cast iron in steel. As a by-product vanadium is extracted in case of conversion of uranium raw materials, phosphorites, bauxites, various organic deposits. Production wastes of a titanic sponge, alumina, pigmentary dioxide of the titan, the fulfilled vanalievyy catalysts chemical the industries, solid waste of combustion of fuel oil which is used for thermal power plant and hydroelectric power station can be secondary raw sources of receipt of vanadium in Ukraine. As a result of work of power plants that use fuel oil, are formed slags from which receive vanadium pentoxide. As it was shown when carrying out thermodynamic calculations [2], the most probable form of existence of compounds of vanadium are vanadata of alkaline and transitional metals. A part of these connections is transferred in the air way with ablation ashes, however a final stage of their distribution is interaction with natural waters. Characteristic of distribution of vanadium in an organism is bystry uniform its all bodies and fabrics after hit in an organism.

Proceeding from that, the most probable sources of environmental pollution are:

- transfer of the vanadium-bearing firm aerosols which are formed in case of emissions of furnace gases and with dust of sludge collectors;
- transfer of compounds of vanadium as a part of an atmospheric precipitation in the form of a liquid aerosol;
- a leakage of solutions of vanadic salts from sludge collectors in case of washing away by their rainfall and ground waters;
- preferential loss of firm aerosols and vanadium-bearing rainfall.

Keywords: aerosols, toxic waste, vanadium, ways of distribution, environmental pollution.