

8. Барышников В. Г. Вторичные материальные ресурсы черной метал-лургии. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос / В. Г. Барышников, А. М. Горелов, Г. И. Папков и др. – М., 1986. – 344 с.
9. Евтехов В. Д. Альтернативная минерально-сырьевая база Криворожского железорудного бассейна / В. Д. Евтехов, И. С. Паранько, Е. В. Евтехов. – Кривой Рог, 1999. – 70 с.
10. Федоров И. С. Складирование отходов рудообогащения / И. С. Федоров, М. Н. Захаров. – М., 1985. – 228 с.
11. Евдокимов П. Д. Проектирование и эксплуатация хвостовых хозяйств обогатительных фабрик / П. Д. Евдокимов. – М., 1960. – 420 с.
12. Тютюнова Ф. И. Гидрогеохимия техногенеза / Ф. И. Тютюнова. – М., 1987. – 335 с.

Надійшла до редколегії 20.12.09.

УДК 544.550.4

В. А. Білецька

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

## ВІВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІММОБІЛІЗАЦІЇ СВИНЦЮ ТА ХРОМУ ОСАДОВИМИ ПОРОДАМИ НЕПОРУШЕНОЇ СТРУКТУРИ

Досліджено закономірності динаміки іммобілізації свинцю та хрому карбонатними суглинками в умовах, наближених до природної фільтрації розчинів.

*Ключові слова:* іммобілізація, важкі метали, ємність поглинання, карбонатний суглинок.

Исследованы закономерности динамики иммобилизации свинца и хрома карбонатными суглинками в условиях, приближенных к природной фильтрации растворов.

*Ключевые слова:* иммобилизация, тяжелые металлы, емкость поглощения, карбонатный суглинок.

The dynamics of immobilization of lead and chrome by carbonate loams in conditions, close to natural filtration of solutions was researched.

*Key words:* immobilization, heavy metals, adsorption capacity, carbonate loams.

**Постановка проблеми.** При проведенні оцінки екологічної безпеки промислових регіонів важливе науково-методичне та практичне значення набуває вивчення самоочисної здатності геологічного середовища щодо забруднення важкими металами. Ґрунт та гірські породи, як найбільш активна геохімічна складова природно-техногенної системи, є ефективним фільтром-поглиначем на шляху міграції металів в атмосферу до підземних вод [2;3]. Сорбційні властивості порід щодо важких металів вивчаються зазвичай у статичних експериментах в умовах незначного техногенного навантаження. Для отримання найбільш достовірних геохімічних показників поглиняючої здатності гірських порід необхідно проведення досліджень з іммобілізації важких металів у модельних природно-техногенних системах у динамічних умовах.

**Мета роботи** – вивчення динаміки іммобілізації іонів свинцю та хрому на зразках карбонатного суглинку непорушеної структури, тобто монолітах, в умовах максимально наближених до природної фільтрації водних розчинів

**Методика і результати досліджень.** Зразки породи відбиралися ріжучими кільцями. Потім кільце з породою вставляли у фільтраційну установку. Для попере-

© В. А. Білецька, 2010



під час виходу через породу на початку експерименту пропускали дистильовану воду та витримували породу в установці під навантаженням. Після установлення постійної величини на динамометрі до фільтраційної системи запускався техногенний розчин, що вміщував іони важкого металу. Подача розчину проводилася знизу вверх через усю поверхню зразка породи за схемою поршневого витискання. Збір фільтрату здійснювався зверху. Фільтрація проводилася при постійному напорі, але при змінно-напрямленому опорі трубки, через яку подавався розчин. Ці дві характеристики та пористість породи визначали швидкість фільтрації розчину крізь породу.

Через певні проміжки часу проводився відбір порцій фільтрату, в яких визначали рН, вміст іонів важкого металу та кальцію. За цими даними розраховували кількість іммобілізованого важкого металу і розчиненого (вимитого) з породи кальцію, швидкості іммобілізації (накопичення) металу породою та надходження іонів кальцію до розчину. Дослідження припиняли при зрівнянні вмісту металу в розчині на виході з породи з його вихідною концентрацією в розчині на вході у породу. Більшою швидкістю процес іммобілізації свинцю породою відбувався при швидкості фільтрації від 0,07 до 0,12 м/добу, хрому – від 0,03 до 0,18 м/добу.

На рис. 1 представлені вихідні криві зміни вмісту іонів важкого металу та іонів кальцію у фільтраті у досліді з вивчення динаміки іммобілізації металів на зразках породи непорушеної структури. В експерименті, коли крізь породу фільтрувався техногенний розчин, що вміщував 200 мг/дм<sup>3</sup> іонів хрому, період повного поглинання металу, а значить і повної очистки розчину на виході з породи, тривав 35 діб. За наступні 4 доби концентрація хрому різко зросла до рівня його концентрації на вході у породу, процес іммобілізації тимчасово припинився.

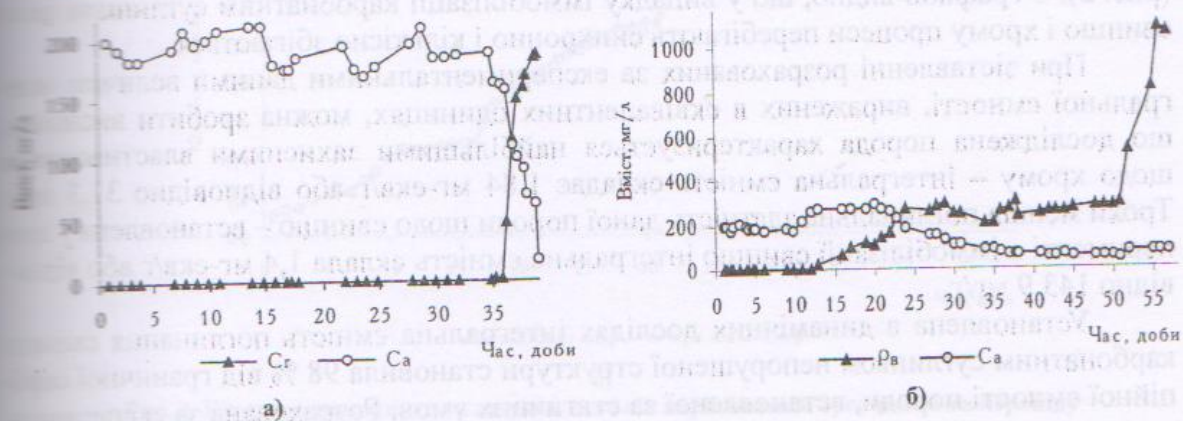


Рис. 1. Вихідні криві зміни вмісту іонів важкого металів та кальцію у досліді з вивчення динаміки іммобілізації металів на монолітах: а) хрому, б) свинцю

У подальшому процес іммобілізації хрому продовжився, але він проходив за умов, коли карбонатна буферність породи була повністю вичерпана, тому з породи фільтрувався кислий розчин. За 15 діб, відповідні цьому етапу, було іммобілізовано лише 6 % від загальної кількості поглинутого металу, процес проходив нестабільно зі значними коливаннями швидкісних характеристик. За цих причин процес іммобілізації хрому в області низьких значень рН можна вважати неефективним.

При фільтрації крізь зразок моноліту суглинку техногенного розчину, який вміщував 1000 мг/гдм<sup>3</sup> іонів свинцю, час його повної очистки був значно коротший – 11 діб. Але, як видно з рисунку, іммобілізація свинцю породою продовжувалася з різною інтенсивністю ще протягом 45 діб.



Установлено, що кожен з досліджених процесів іммобілізації важких металів карбонатним суглинком супроводжується переходом у фільтрат іонів кальцію. За рахунок карбонатної буферності породи у процесі іммобілізації хрому утворюється гідроксид хрому, а у процесі іммобілізації свинцю – карбонат та гідроксокарбонат свинцю [1]. Оскільки ці процеси взаємопов'язані, то за тенденцією зміни концентрації кальцію у фільтраті можна оцінювати й інтенсивність та стабільність процесу іммобілізації металів. Сталість концентрації кальцію у фільтраті вказує на стаціонарність динамічного процесу і встановлення рівноваги перебігу процесів у гетерофазній системі «порода – техногенний розчин». Як правило, найбільша сталість процесів приходить на період повного поглинання металів породою, це обумовлено достатньою кількістю реагуючих речовин у системі.

Виходячи з величини співвідношення швидкості іммобілізації важкого металу ( $V_{Me}$ ) до швидкості переходу іонів кальцію з породи до розчину ( $V_{Ca}$ ) в динамічних експериментах можна оцінювати еквівалентність кількості іммобілізованого металу іонів кальцію, що надходять у розчин, та робити висновок про взаємозв'язок та хімізм процесів, що перебігають у гетерофазній системі. Визначено, що найбільший зв'язок і збіг швидкісних характеристик двох процесів приходить на період повного поглинання свинцю і хрому породою, тобто на період, коли у фільтраті відсутні іони важких металів: у досліді з іммобілізації свинцю співвідношення швидкостей  $V_{Me}/V_{Ca}$  дорівнює 1,0; при іммобілізації хрому породою воно коливається в межах від 1,1 до 1,4.

За сумарним вмістом іонів важких металів та іонів кальцію в усіх порціях фільтрату відбудовані криві інтегрального накопичення породою свинцю і хрому, а також кінетичні криві, які кількісно відображають перехід кальцію з породи у розчин (рис. 2). З графіків видно, що у випадку іммобілізації карбонатним суглинком іонів свинцю і хрому процеси перебігають синхронно і кількісно збігаються.

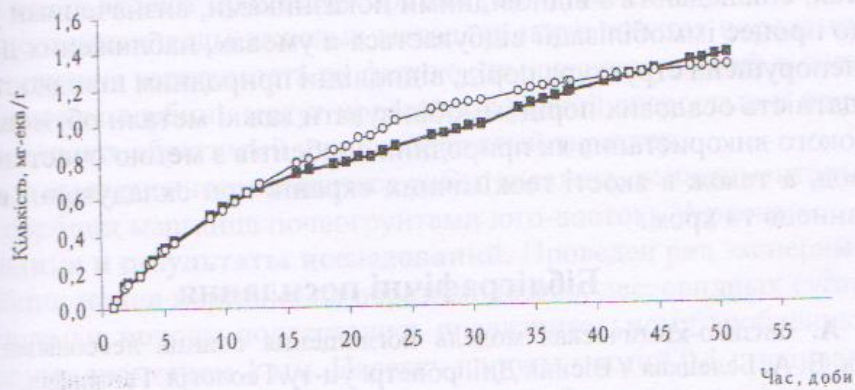
При зіставленні розрахованих за експериментальними даними величин інтегральної ємності, виражених в еквівалентних одиницях, можна зробити висновок, що досліджена порода характеризується найбільшими захисними властивостями щодо хрому – інтегральна ємність складає 1,84 мг-екв/г або відповідно 31,3 мг/г. Трохи менша поглинальна здатність даної породи щодо свинцю – встановлена у експерименті з іммобілізації свинцю інтегральна ємність склала 1,4 мг-екв/г або відповідно 143,9 мг/г.

Установлена в динамічних дослідях інтегральна ємність поглинання свинцю карбонатним суглинком непорушеної структури становила 98 % від граничної сорбційної ємності породи, встановленої за статичних умов. Розрахована за експериментальними результатами величина інтегральної ємності поглинання суглинком хрому в 1,5 рази перевищила значення граничної сорбційної ємності цієї породи щодо хрому, визначене за статичних умов. Такі розбіжності можна пояснити тим, що утворення та осадження гідроксиду хрому та інших нерозчинних сполук внаслідок взаємодії карбонатного суглинку з техногенним розчином, який вміщує іони хрому, у статичних умовах призводить до зниження контакту між реагуючими речовинами, а з часом до повного перекриття поверхні породи та передчасного закінчення процесу іммобілізації. У динамічних експериментах фільтрація розчину сприяє відводу продуктів реакцій та усуває обмеження в доставці реагуючих речовин до зони реакції, тому процес іммобілізації за таких умов характеризується більшою ефективністю.

Кількісна оцінка загального об'єму техногенного розчину на момент припинення іммобілізації металу породою показала, що найбільш ефективним був процес іммобілізації хрому, потім – свинцю. За період, протягом якого відбувалася іммобілізація хрому, через фільтраційну установку був пропущений загальний об'єм те-

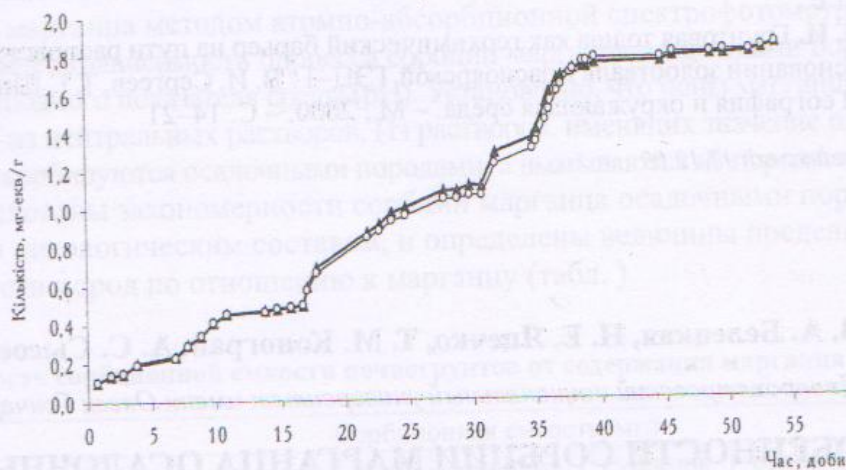


техногенного розчину – близько 15 дм<sup>3</sup>. У досліді з іммобілізації свинцю ця величина становить 11,9 дм<sup>3</sup>. Загалом, іммобілізація металу і, як наслідок, зменшення його концентрації в техногенному розчині, відбувається при фільтрації через породу: не більше 100 см<sup>3</sup>/г техногенного розчину з вмістом 1000 мг/дм<sup>3</sup> свинцю, не більше 205,8 см<sup>3</sup>/г з вмістом 200 мг/дм<sup>3</sup> хрому.



■ сум. Pb, мг-екв/г    ○ сум. Cr, мг-екв/г

а)



▲ сум. Pb, мг-екв/г    ○ сум. Cr, мг-екв/г

б)

Рис. 2. Кінетика накопичення важких металів карбонатним суглинком та переходу іонів кальцію до розчину в динамічних експериментах з іммобілізації на зразках породи непорушеної структури: а) свинцю, б) хрому

Поглиняльний резерв дослідженої породи, відповідний повному поглинанню металу складає: 65 см<sup>3</sup> на 1г породи при фільтрації техногенного розчину з вмістом свинцю – 1000 мг/дм<sup>3</sup>, 116 см<sup>3</sup>/г – у разі іммобілізації хрому із розчину з концентрацією металу 200 мг/дм<sup>3</sup>. На момент виявлення у фільтраті перших іонів важких металів породою було іммобілізовано (мг/г): Pb – 125,6; Cr – 24,0.

Проведено аналіз залежності темпів іммобілізації металів і темпів руйнування карбонатних мінералів порід залежать від рівня техногенного навантаження і гідродинамічних характеристик гетерофазної системи «порода – техногенний розчин». Установлено, що при фільтрації техногенних розчинів з однаковою концентрацією металу захисні властивості породи краще проявляються в динамічних режимах з більшою швидкістю фільтрації. За цих умов у системі немає обмежень транспортування діючих речовин до зони реакції, процес іммобілізації проходить з більшою



інтенсивністю і більшою мірою реалізується поглинальний резерв породи. Визначено, що граничне значення інтегральної ємності порід щодо свинцю в динамічних умовах, не залежить від рівня техногенного навантаження.

**Висновки.** Таким чином, експериментально доведено, що граничні значення ємності поглинання свинцю і хрому осадовими породами, встановлені в динамічних експериментах, співпадають з відповідними показниками, визначеними у статичних умовах, якщо процес іммобілізації відбувається в умовах, наближених до природної фільтрації (непорушена структура порід, відповідні природні швидкості фільтрації розчинів). Здатність осадових порід іммобілізувати важкі метали обумовлює можливість їх широкого використання як природних сорбентів з метою очистки природних та стічних вод, а також в якості геохімічних екранів при складуванні відходів, що вміщують свинець та хром.

### Бібліографічні посилання

1. Кроик А. А. Физико-химическая модель поглощения свинца лессовыми породами / А. А. Кроик, В. А. Белецкая // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Геологія. Географія. – 2003. – № 5. – С. 72–78.
2. Ревич Б. А. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения городов химическими элементами / Б. А. Ревич, Ю. Е. Саев, Р. С. Смирнова, Е. Р. Сорокина. – М., 1982. – 111 с.
3. Сергеев В. И. Грунтовая толща как геохимический барьер на пути распространения токсикантов в основании золоотвала Красноярской ТЭЦ-1 / В. И. Сергеев, Т. Г. Шимко, М. Л. Кулешова // География и окружающая среда. – М., 2000. – С. 14–21.

Надійшла до редколегії 17.12.09

УДК 556.31

В. А. Белецкая, Н. Е. Яцечко, Т. М. Конограй, А. С. Сысоева

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

### ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ МАРГАНЦА ОСАДОЧНЫМИ ПОРОДАМИ ЮГО-ВОСТОКА УКРАИНЫ

Експериментально визначено закономірності сорбції марганцю породами, різними за своїм літологічним складом та розраховано параметри ізотерм сорбції іонів марганцю.

*Ключові слова:* сорбція, марганець, осадові породи.

Экспериментально определены закономерности сорбции марганца породами, разными по своему литологическому составу и рассчитаны параметры изотерм сорбции ионов марганца.

*Ключевые слова:* сорбция, марганец, осадочные породы.

Experimentally determined regularity of sorption of manganese by rocks with different lithological structure and calculated isotherms parameters manganese ions sorption.

*Key words:* sorption, manganese, deltaic sedimentaries.

**Постановка проблеми.** Загрязнение наземных водоемов привело к необходимости использования для питьевых целей подземных вод, характеризующихся высоким содержанием солей тяжелых металлов [4]. Марганец относится к группе норми-

© В. А. Белецкая, Н. Е. Яцечко, Т. М. Конограй, А. С. Сысоева, 2010