

УДК 502.55:628.39

И.А. Бражник

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНУЮ ИММОБИЛИЗАЦИЮ КАДМИЯ НА СУГЛИНКЕ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ АГРЕССИВНОГО РАСТВОРА

Фильтрация агрессивных токсичных отходов в верхние слои литосферы и подземную гидросферу представляет опасность для окружающей среды. Традиционно при создании полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов применяются противодиффузионные экраны разных типов и конструкций в зависимости от токсичности отходов и класса опасности (СНиП 2.01.28-85 [3]). Однако устройство нефилтрующих экранов ведет к избыточному обводнению таких полигонов, что может вызвать неблагоприятные и даже аварийные ситуации.

Для снижения экологических рисков при локализации вредных соединений целесообразно использовать комбинированные двухслойные защитные экраны, включающие слой композитного грунтового материала, отвечающего требованиям физико-химического барьера и обладающего повышенной проницаемостью. Имобилизация загрязнителей в этом случае осуществляется за счет совокупности физико-химических реакций, основными из которых являются осаждение, сорбция и хемосорбция. В результате токсичные вещества теряют свою мобильность, задерживаясь в ограниченном объеме грунтового композита. Для решения данной проблемы были исследованы способы модификации глинистых грунтов с использованием методов технической мелиорации [1]. Значительный вклад в развитие теории и практического применения искусственных геохимических барьеров внесли С.М. Блинов, С.Д. Воронкевич, С.А. Лапицкий, Н.Г. Максимович, В.С. Савенко, В.И. Сергеев, Т.Г. Шимко и многие другие ученые.

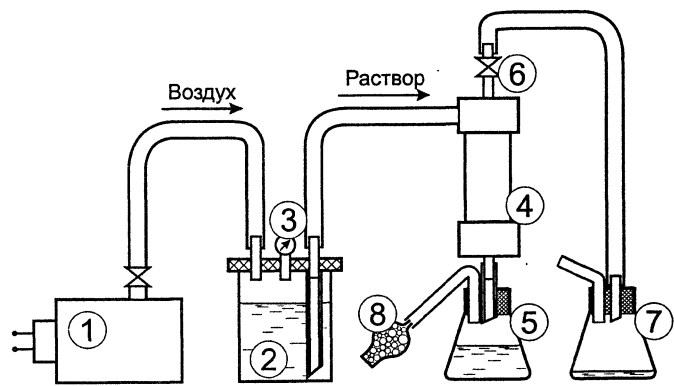


Рис. 1. Схема лабораторной фильтрационной установки: 1 — компрессор; 2 — насос типа монтежу для перекачивания раствора под давлением; 3 — манометр; 4 — фильтрационная колонна с грунтом; 5 — приемная колба раствора (фильтрата); 6 — вентиль для стравливания воздуха; 7 — колба для стравливания воздуха и сбора части выделенного с воздухом раствора; 8 — хлор-кальциевая трубка с поглотителем CO_2 (аскаритом)

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования были выбраны суглинки и его искусственные модификации, изучено их взаимодействие в режиме фильтрации с кислым раствором, содержащим кадмий. Исследования проводились на оригинальной фильтрационной установке, позволяющей моделировать параметры фильтрации в системе раствор — грунт (рис. 1). В качестве фильтрующего раствора применялся 0,01 н раствор HNO_3 (рН 2,0) с содержанием Cd^{2+} 0,5 мг/л, что соответствует превышению предельно допустимых концентраций (ПДК) в 50 раз [2]. Фильтрацию при постоянном давлении, равном 3 атм, проводили до установления близких значений рН исходного раствора и фильтрата. В фильтрате через каждые профильтровавшиеся 50—150 мл раствора определялся коэффициент фильтрации, измерялись величина рН потенциометрическим методом и концентрация кадмия методом инверсионной вольт-амперометрии (полярограф АВС-1.1 с электрохимическим датчиком “Модуль ЕМ-04” фирмы “НТФ Вольта”).

Основные результаты исследования. Исходный грунт представлен озерно-аллювиальным суглинком ($\text{Ia}_3\text{III}^{2-3}$), отобраным на территории Самотлорского нефтяного месторождения из разреза III надпойменной террасы р. Вах с глубины 1,8—10,9 м (средневзвешенная проба). Минеральный состав грунта (по данным рентгеноструктурного анализа, выполненного В.Г. Шлыковым) следующий (%): кварц 43, полевые шпаты 8, роговая обманка 1, глинистые минералы 10 (хлорит 2,5, каолинит 2,4, смектит 1,7, иллит 1,7, гидрослюда 1,0, смешанослойные 0,8), рентгеноаморфное вещество 38. Содержание водорастворимых солей — 0,1% (грунт не засолен); рН водной вытяжки 7,9; содержание карбонатов (по методу В.Е. Соколовича) — 1,9%; гипса в солянокислой вытяжке — 2,8%. Количество органического вещества не превышает 1,2%. Площадь удельной поверхности грунта составляет $125 \text{ м}^2/\text{г}$. Точка нулевого заряда минеральной поверхности грунта соответствует рН 7,32, постоянный отрицательный заряд поверхности равен 1,8 мг-экв. H^+ /100 г грунта, кислотная буферность равна 128,0 мг-экв./100 г грунта (по данным Н.В. Морозовой). По ГОСТ 25100-95 — суглинок легкий пылеватый; по классификации Н.А. Качинского — глина легкая. Коэффициент неоднородности (d_{60}/d_{10}) > 5 (неоднородный), средний диаметр частиц (d_{50}) равен 0,01 мм. Коэффициент агрегированности для частиц $< 0,005$ мм составляет 2,8, для частиц $< 0,001$ мм — 6,8. Содержание песчаных частиц составляет 8%, песчаных агрегатов 7%; 65% пылеватых частиц и 89% пылеватых агрегатов; 27% глинистых частиц и 4% глинистых агре-

Результаты исследования сорбционно-осадительной иммобилизации кадмия

| Наименование грунта (грунтового композита) | | Суглинок исходный | Суглинок с добавкой негашеной извести (3%) | Суглинок с добавкой негашеной извести (1,5%) и жидкого стекла (10%) |
|---|----------------|-------------------|--|---|
| Навеска воздушно-сухого композита, г | | 15,0 | 15,5 | 17,6 |
| Масса композита, г | | 18,4 | 19,2 | 21,3 |
| Плотность образца, г/см ³ | | 1,90 | 1,85 | 1,63 |
| Плотность скелета, г/см ³ | | 1,50 | 1,44 | 1,14 |
| Пористость, % | | 45 | 47 | 58 |
| Объем пор, см ³ | | 4,3 | 4,9 | 7,6 |
| Общий поровый объем при иммобилизации кадмия, (объем фильтрата, мл) | | 120 (520 мл) | 140 (690 мл) | 210 (1600 мл) |
| Коэффициент фильтрации, м/сут | в начале опыта | $5 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| | в конце опыта | $9 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Содержание Cd ²⁺ , мг/г воздушно-сухого грунта (% от иммобилизованного кадмия) | иммобилизация | 0,009 (100%) | 0,015 (100%) | 0,035 (100%) |
| | вынос | 0,008 (89%) | 0,011 (80%) | 0,026 (74%) |
| | остаток | 0,001 (11%) | 0,003 (20%) | 0,009 (26%) |

гатов. Плотность твердого компонента $\rho_s = 2,70$ г/см³. Гигроскопическая влажность $W_g = 3,4\%$. Нижний предел пластичности $W_p = 26\%$, верхний предел пластичности $W_L = 35\%$, число пластичности (I_p) равно 9.

Коэффициент фильтрации и сорбционно-осадительные свойства *исходного суглинка* изучались на однородном образце грунта нарушенного сложения, который был предварительно уплотнен под нагрузкой 0,3 МПа в течение 10 мин при влажности, соответствующей нижнему пределу пластичности. В начале эксперимента коэффициент фильтрации составил $5 \cdot 10^{-4}$ м/сут, при этом значения pH фильтрата практически не менялись, незначительно уменьшаясь от 8,4 до 7,4 (рис. 2, а). Содержание Cd²⁺ в фильтрате не превышало 0,15 мг/л (рис. 3, а). Затем произошло довольно резкое снижение pH до 2,4, и за счет агрегации частиц грунта коэффициент фильтрации возрос до $9 \cdot 10^{-4}$ м/сут. Количество иммобилизованного кадмия, тесно связанное с кислотной буферностью грунта, составило 0,009 мг/г грунта при объеме фильтрата, равном 120 поровым объемам грунта (1 поровый объем равен 4,3 см³). При дальнейшей фильтрации, после исчерпания кислотной буферности, произошел вынос 89% осажденного и сорбированного кадмия (таблица). Остаточное содержание задержанного грунтом Cd²⁺ составило 0,20 мг на 100 г воздушно-сухого грунта. Для сравнения — коэффициент фильтрации дистиллированной воды при тех же условиях составил в начале эксперимента $5 \cdot 10^{-4}$ м/сут (pH 8,2) и затем снизился до $2 \cdot 10^{-4}$ м/сут (pH 7,5).

Для повышения сорбционно-осадительных свойств природного грунта были исследованы две рецептуры на основе добавок негашеной извести (СаО) и жидкого стекла (силиката натрия). Грунтовые композиты готовились путем добавления модифицирующих добавок к навеске исходного воздушно-сухого грунта. Затем

однородный грунтовой композит уплотнялся под нагрузкой 0,3 МПа в течение 10 мин при влажности, соответствующей нижнему пределу пластичности.

Композит с добавкой 3% негашеной извести к навеске грунта. Коэффициент фильтрации в начале эксперимента составил $9 \cdot 10^{-3}$ м/сут; pH фильтрата постепенно снижался от 12,4 до 7,0 (рис. 2, б). Содержание Cd²⁺ в фильтрате не превышало 0,14 мг/л (рис. 3, б). Количество иммобилизованного кадмия составило 0,015 мг/г грунта при фильтрации 150 поровых объемов грунта (1 поровый объем равен 4,9 см³). При последующей фильтрации по мере вымывания извести из грунта pH фильтрата резко снизился до 2,3, и за счет снижения агрегации частиц коэффициент фильтрации уменьшился до $4 \cdot 10^{-3}$ м/сут. Произошел резкий вынос 80% задержанного ранее кадмия (таблица), и грунтовой композит перестал служить для него барьером. Остаточное содержание задержанного Cd²⁺ составило 0,45 мг на 100 г воздушно-сухого композита.

Композит с добавкой 1,5% негашеной извести и 10% жидкого стекла к навеске грунта. Коэффициент фильтрации в начале эксперимента составил $5 \cdot 10^{-2}$ м/сут; pH профильтрованного раствора постепенно снижался от 12,3 до 7,1 (рис. 2, в). Содержание Cd²⁺ в фильтрате не превышало 0,07 мг/л (рис. 3, в). Количество осажденного и сорбированного кадмия составило 0,035 мг/г грунта, объем фильтрата составил 210 поровых объемов грунта (1 поровый объем равен 7,6 см³). После исчерпания кислотной буферной емкости pH фильтрата снизился до 2,3, коэффициент фильтрации за счет снижения агрегированности частиц уменьшился до $2 \cdot 10^{-3}$ м/сут. Произошел вынос иммобилизованного кадмия (74%). В ходе дальнейшей фильтрации грунтовой композит перестал задерживать кадмий (таблица). Остаточное содержание задержанного Cd²⁺ составило 0,80 мг на 100 г воздушно-сухого композита.

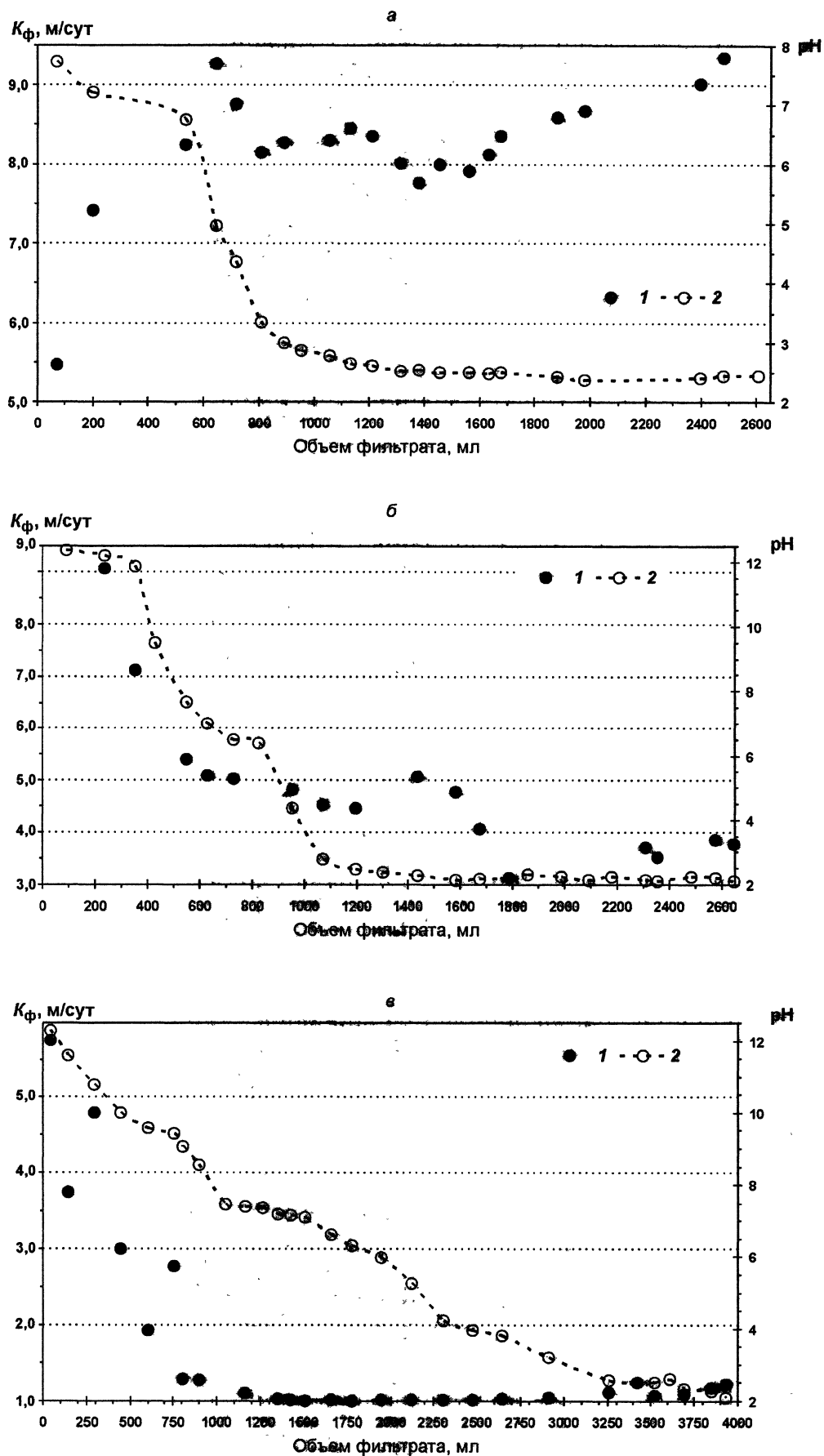


Рис. 2. Изменение проницаемости грунта (грунтового композита) при фильтрации кислого Cd-содержащего раствора: а — исходный суглинок $\text{Ia}_3\text{III}^{2-3}$; б — суглинок $\text{Ia}_3\text{III}^{2-3}$ с добавкой негашеной извести (3%); в — суглинок $\text{Ia}_3\text{III}^{2-3}$ с добавкой негашеной извести (1,5%) и жидкого стекла (10%); 1 — коэффициент фильтрации, м/сут; 2 — pH

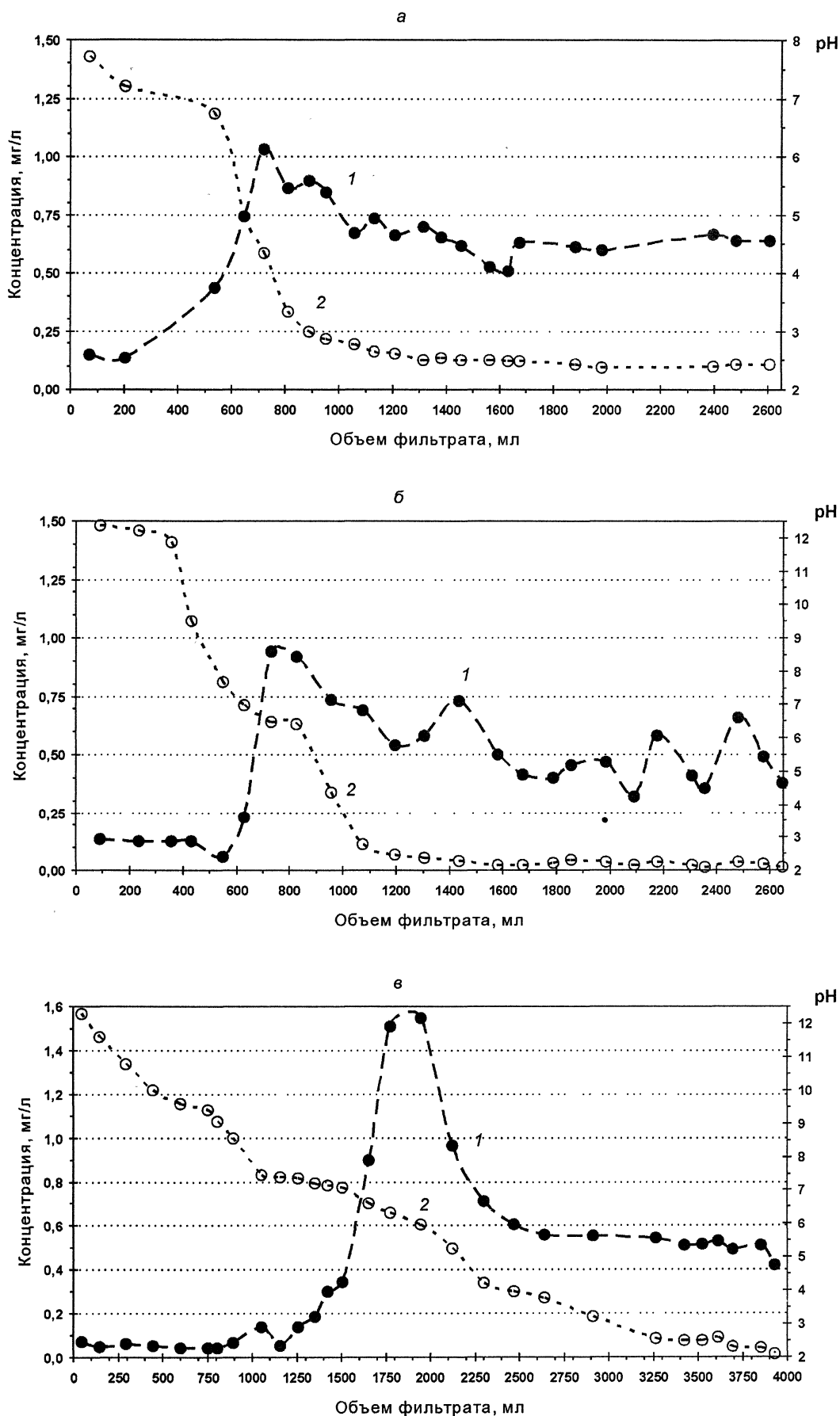


Рис. 3. Изменение концентрации кадмия в растворе в зависимости от pH при фильтрации кислого Cd-содержащего раствора через грунт (грунтовый композит): а — исходный суглинок la_3III^{2-3} ; б — суглинок la_3III^{2-3} с добавкой негашеной извести (3%); в — суглинок la_3III^{2-3} с добавкой негашеной извести (1,5%) и жидкого стекла (10%); 1 — концентрация Cd^{2+} , мг/л; 2 — pH

Заключение. Экспериментально установлено, что по сравнению с исходным суглинком количество осажденного и сорбированного кадмия для композита с 3% негашеной извести возросло в 1,7 раз, для композита с 1,5% негашеной извести и 10% жидкого стекла — почти в 4 раза. Количество иммобилизованного кадмия, оставшегося после исчерпания кислотной буферности грунтового композита, увеличилось по сравнению с исходным образцом более чем в 2 раза для композита с известью и в 4 раза для композита с известью и жидким стеклом. При этом также возрос объем нейт-

рализованного кислого раствора на 30% для известкового композита и на 210% для композита с известью и жидким стеклом. Применение модифицирующих добавок кроме повышения барьерных свойств позволило увеличить коэффициент фильтрации в 2—5 раз по сравнению с исходным грунтом. Таким образом, введение щелочных модифицирующих добавок может стать эффективным инструментом для улучшения сорбционно-осадительных свойств глинистого экрана на пути фильтрации агрессивных кислых растворов токсичных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронкевич С.Д.* Основы технической мелиорации грунтов. М., 2005.

2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового водопользования и требования к составам и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого и культурно-бытового водопользования. М., Министерство здравоохранения СССР, 1974.

3. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. М., 1985.

Поступила в редакцию
28.04.2006