

Технологія захисту навколишнього середовища

УДК 621.4

DOI <https://doi.org/10.32347/tb.2024-40.0308>

Олена Волошкіна,

доктор технічних наук,
професор кафедри технологій захисту навколишнього середовища та охорони праці,
Київський Національний Університет Будівництва і Архітектури,
просп. Повітрофлотський 31, м. Київ, 03037, Україна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3671-4449>
E-mail: e.voloshki@gmail.com

Данііл Маршалл,

аспірант кафедри технологій захисту навколишнього середовища та охорони праці,
Київський Національний Університет Будівництва і Архітектури,
просп. Повітрофлотський 31, м. Київ, 03037, Україна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-3979>
E-mail: daniil.marshall@icloud.com

Юлія Березницька,

кандидат технічних наук,
доцент кафедри технологій захисту навколишнього середовища та охорони праці,
Київський Національний Університет Будівництва і Архітектури,
просп. Повітрофлотський 31, м. Київ, 03037, Україна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7953-3974>
E-mail: bereznytska.iuo@knuba.edu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ ІОНІВ МІДІ ПРИРОДНИМИ ГЛИНИСТИМИ МАТЕРІАЛАМИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОДОНОСНИХ ГОРИЗОНТІВ

АНОТАЦІЯ. Експериментальні дослідження з білою глиною з трьох родовищ Миколаївської та червоною з Черкаської області щодо сорбційних властивостей по відношенню іонів Cu^{2+} підтвердили здатність до застосування в процесах очищення від забруднень у водному середовищі місцевих природних матеріалів. Порівняний аналіз зразків червоної глини та білої, показав, що червона глина має більшу сорбційну здатність. Експеримент виконано для двох стадій фільтрації – крапельної та підпертої, які мають місце при роботі меліоративних споруд та споруд очищення. Для стадії підпертої фільтрації, проведені авторами дослідження показали зниження сорбційної спроможності всіх зразків, що відповідно було також підтверджено розрахунками адсорбційних констант Фрейндліха, якими кількісно характеризували процес адсорбції для кожного зразка, а також збільшенням усереднених коефіцієнтів фільтрації на стадії підпертої фільтрації.

Експериментальні дослідження вилучення іонів важких металів на прикладі Cu^{2+} проводилися згідно стандартної методики колометричним методом з реактивом діетилдітіокарбамату при умові початкової концентрації Cu^{2+} в розчині $5,8 \text{ мг/дм}^3$.

Результати проведеного експерименту свідчать, що при облаштуванні екранованих споруд глинистим екраном, крім протифільтраційних властивостей облицювання, що залежать від його товщини, отриманої щільності та інших параметрів після укладки, слід враховувати сорбційні властивості такого облицювання, режиму роботи споруди і, відповідно, величину гідравлічного напору.

Результати, які були отримані при проведенні даного експерименту можуть бути застосовані також при облаштуванні протифільтраційних екранів відстійників та хвостосховищ різного роду, а також при санації водних об'єктів з метою попередження забруднення підземного водонасного горизонту.

Ключові слова: глинисті матеріали, процес сорбції, підземні води, іони, важкі метали, відстійник, дренажний канал.

RESEARCH OF PROCESSES OF SORPTION OF COPPER IONS BETWEEN NATURAL CLAY MATERIALS FOR PROTECTION AGAINST POLLUTION OF UNDERGROUND AQUIFER HORIZONS

ABSTRACT. *Experimental experiments with white clay from three deposits of Mykolaiv and red clay from Cherkasy region regarding sorption properties in relation to Cu^{2+} ions confirmed the ability to use local natural materials in the processes of cleaning from pollution in the water environment. A comparative analysis of red and white clay samples showed that red clay has a greater sorption capacity. The experiment was performed for two stages of filtration - drip and suspended, which take place during the operation of reclamation facilities and treatment facilities. For the stage of supported filtration, the experiments conducted by the authors showed a decrease in the sorption capacity of all samples, which was also confirmed by the calculations of Freundlich adsorption constants, which quantitatively characterized the adsorption process for each sample, as well as an increase in the averaged filtration coefficients at the stage of supported filtration.*

Experimental studies on the extraction of heavy metal ions using Cu^{2+} as an example were carried out according to the standard method using the colometric method with the diethyldithiocarbamate reagent under the condition of an initial concentration of Cu^{2+} in the solution of 5.8 mg/dm³.

Результати проведеного експерименту свідчать, що при облаштуванні екранованих споруд глинистим екраном, крім протифільтраційних властивостей облицювання, що залежать від його товщини, отриманої щільності та інших параметрів після укладки, слід враховувати сорбційні властивості такого облицювання, режиму роботи споруди і, відповідно, величину гідравлічного напору.

The results obtained during this experiment can also be used in the installation of anti-filtration screens of settling tanks and tailings of various kinds, as well as in the sanitation of water bodies in order to prevent pollution of the underground aquifer.

Keywords: *clay materials, sorption process, groundwater, ions, heavy metals, settling tank, drainage channel.*

1. Постановка проблеми. В якості протифільтраційного покриття промислових шламонакопичувачів різного роду, ставків-відстійників, відкритих меліоративних каналів та інших захисних споруд, досить широко використовуються екрани з місцевих глинистих матеріалів. Застосування місцевих природних матеріалів при відновленні пошкоджених споруд внаслідок воєнних дій можна також розглядати для часткового видалення забруднень важкими металами із дренажних вод та їх очищення з метою подальшого використання підземних горизонтів для місцевих потреб інших водоспоживачів.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процеси сорбції в природних глинистих матеріалах та швидкість їх насичення важкими металами різними методиками досліджувалася багатьма вітчизняними та закордонними авторами [1-8 та ін.]. В даних дослідженнях використовувався місцевий каолінит, як недорогий адсорбент для видалення іонів важких металів, в тому числі і іонів міді, з розчину. Попередній аналіз якості водних об'єктів України, зокрема тих, що використовуються для подачі води на зрошення, показує, що в сучасних умовах вони містять забруднення важкими металами, зокрема іонами міді, вище гранично допустимих норм.

Використання природних глинистих покладів обґрунтовано їх сорбційними властивостями та поширеністю у тих регіонах України, які потребують відновлення зрошувальних систем та захисту відстійників і шламонакопичувачів від великих фільтраційних втрат. На відміну від вивчення основних фізико-хімічних властивостей глин, сорбційна їх здатність в залежності від їх територіального розташування розглядалася досить обмежено, тому даний напрямок досліджень має значні наукові та прикладні перспективи [9–15].

3. Мета даної роботи. Дослідження сорбційних властивостей природних глинистих матеріалів по відношенню до іонів міді для подальшого їх використання в якості протифільтраційного покриття зруйнованих відстійників та магістральних відкритих каналів меліоративних систем півдня України.

Застосування природних місцевих матеріалів на перших стадіях відновлення пошкоджених споруд може бути ефективним рішенням для часткового видалення забруднень важкими металами із підземних вод та використання водних ресурсів для потреб інших водоспоживачів регіону, який розглядається.

4. Матеріали та методика досліджень.

Експериментальні дослідження вилучення іонів важких металів на прикладі Cu^{2+} проводилися згідно методики ДСТУ 7525 2014 на ліцензійному обладнанні при використанні отриманого колібрувального графіку. Для проведення експерименту було використано фотоелектроколориметр КФК-2. Методика експерименту по іонам міді встановлює колOMETРИЧНІ методи визначення масової концентрації міді від 0,02 до 0,5 мг/дм³ з реактивом діетилдітіокарбамату.

Для досліджень були взято проби природних глинистих матеріалів з двох родовищ Миколаївської області з координатами 48.0672884, 30.9321554 - Першотравневе та 47.7017994, 31.4392297 Актово. Для порівняння сорбційних властивостей різних видів природних глинистих матеріалів та з метою улаштування протифільтраційних екранів в інших областях України було взято червону глину с. Яблунівка Канівського району Черкаської області.

На рис.1 представлений загальний вигляд дослідних зразків, які підготовлені для проведення досліду.



Рис. 1. Вигляд зразків глинистого матеріалу з різних родовищ
Fig. 1. View of samples of clay material from different deposits

Результати лабораторних досліджень для трьох проб для природних глинистих матеріалів були отримані в колонках внутрішнього діаметру 50мм. При проведенні експерименту не враховувалися величини внутрішнього тертя в колонках, виходячи з того, що вони мають незначний вплив на швидкість фільтрації. Об'єм завантаження глинистого матеріалу в кожену колонку становив 294,38 см³, об'єм рідкої фази - 412,12 см³ (рис.2).

Приготування основного стандартного розчину сірчаної кислоти міді відбувалося відповідно до стандартної методики: 0,393г сірчаної кислоти міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в мірній колбі місткістю 1дм³ в невеликій кількості дистильованої води, яка підкислена 1см³

сірчаної кислоти, що розбавлена 1:5. Об'єм розчину доводили до відмітки дистильованою водою. 1 см³ розчину містить 0,1 мг Cu²⁺. При об'ємі досліджуваної води 50 см³ мідь визначається в концентрації від 0,02 до 0,5 мг/дм³.

В колориметричний циліндр з відміткою 50 см³ відміряли 50 см³ розчину, послідовно додаючи 1 см³ розчину сегнетової солі, 5 см³ розчину аміаку, 1 см³ розчину крохмалю і 5 см³ розчину діетилдітіокарбамату натрію. Інтенсивність отриманого забарвлення вимірювалося візуально та фотометрично з використанням шкали стандартних розчинів. У випадку значення кольоровості більше 20°, воду знебарвлювали надсерчаноокислим амонієм.

Для побудови градувального графіку використовували оптичні щільності забарвлених стандартних розчинів.



Рис.2. Експериментальні колонки з глинистими зразками перед проведенням дослідів
 Fig. 2. Experimental columns with clay samples before the experiment

Лабораторні досліді проводилися для двох режимів фільтрації під екранованою спорудою – режима крапельної фільтрації, або з зоною неповного насичення ґрунтів під спорудою, і режимом підпертої фільтрації. В результаті проведення експерименту до сімнадцятої доби моделювалися умови краплинної фільтрації, з 17 доби відбувалося моделювання умов підпертої фільтрації. Значення Cu²⁺ в вихідному розчині становило 5,8 мг/дм³.

Як остаточний результат лабораторного аналізу бралось середньоарифметичне значення двох паралельних вимірювань, розбіжність між якими не більше 25 %. Розходження результатів здійснювалося за стандартною процедурою.

5. Результати досліджень.

На Рис.3 представлено лабораторні дані концентрацій Cu²⁺ при фільтрації через дослідні зразки в залежності від часу для умов крапельної та підпертої фільтрації: Аналізуючи отримані дані, можна констатувати наступне:

- для природних глинистих матеріалів з трьох родовищ, які досліджувалися, виявлено, що всі зразки мають сорбційні здібності та характер зміни концентрації іонів на виході однаковий при умові початкової концентрації Cu²⁺ в розчині 5,8 мг/дм³;

- для родовища Першотравневе значення рівноважної концентрації на виході для дослідного зразка при капельній фільтрації тут становило 0,45 мг/дм³, в умовах підпертої фільтрації – 1,55 мг/дм³;

- сорбційна здатність у глин з родовища Актове (Білі скелі) виявилася найменшою і рівноважна концентрація на виході для дослідного зразка становила $0,52\text{мг/дм}^3$ для умов краплинної фільтрації і $3,2\text{ мг/дм}^3$ для умов підпертої фільтрації;

- рівноважна концентрація на виході для дослідного зразка з Черкаської області становила $0,38\text{мг/дм}^3$ для умов краплинної фільтрації і $1,2\text{ мг/дм}^3$ для умов підпертої фільтрації відповідно;

- найбільшу сорбційну здатність в рівноважних умовах фільтрації виявлено для червоних глин (Яблунівка Черкаської області), тоді як два інших зразка були представлені білою глиною.

В результаті даного дослідження отримано дані щодо ефективності процесу адсорбції глинистих природних матеріалів по відношенню до іонів міді.

Адсорбцію обчислювали за формулою:

$$A = (C_0 - C) \cdot V / m, \quad (1)$$

де A – величина адсорбції, моль/г; C_0 – початкова концентрація до адсорбції, моль/дм³; C – рівноважна концентрація після адсорбції, моль/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса глини, г.

Результати розрахунків представлені в таблиці 1 для рівноважних концентрацій в двох режимах фільтрації.

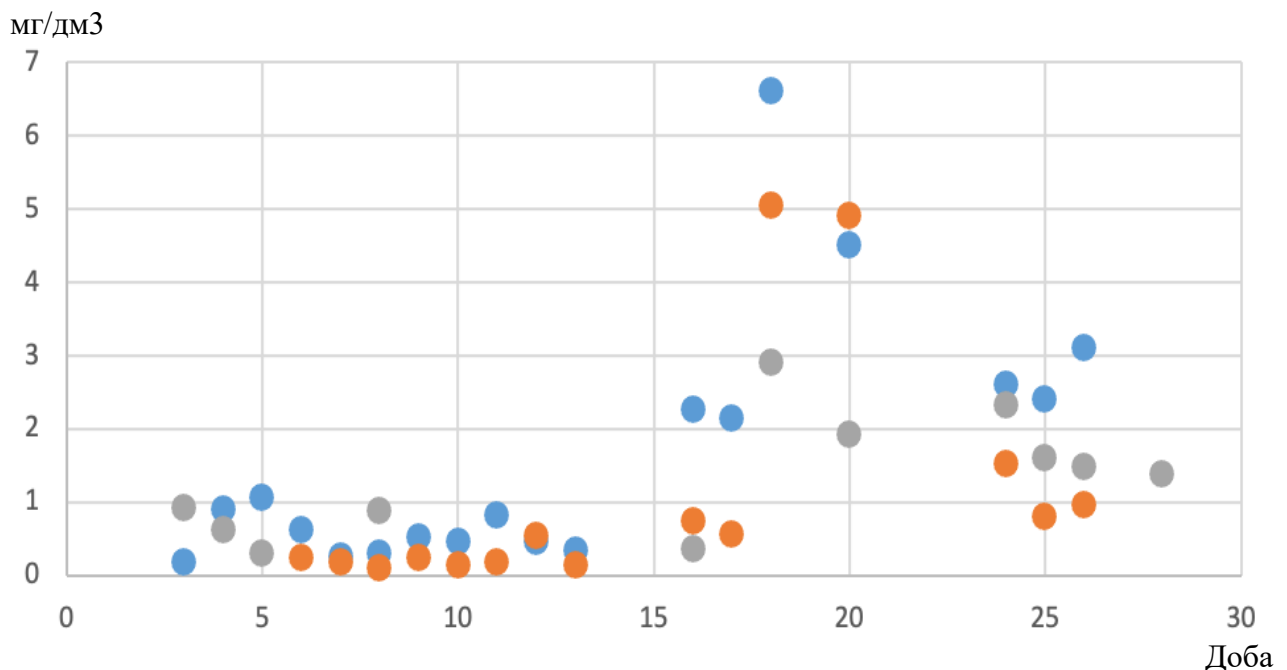


Рис. 3. Зведені дані концентрацій Cu^{2+} при фільтрації через дослідні зразки в залежності від часу (доби) та для умов крапельної та підпертої фільтрації:

маркери ● – родовище Актове Миколаївської області, маркери ● - Канівський район

Черкаської області, маркери ● – родовище Першотравневе Миколаївської області.

Fig. 3. Summary data of Cu^{2+} concentrations during filtration through test samples depending on time (days) and for the conditions of drip and suspended filtration:

markers ● – Aktove field, Mykolaiv region, markers ● - Kaniv district of Cherkasy region, markers ● – Pershotravneve field, Mykolaiv region.

Таблиця 1. Значення адсорбції зразків природних глинистих матеріалів
Table 1. Value of adsorption of samples of natural clay materials

Родовище	Рівноважна концентрація в період краплинної фільтрації, моль/дм ³	Рівноважна концентрація підпертої стадії фільтрації, моль/дм ³	Адсорбція зразка (краплинна фільтрація), моль/г	Адсорбція зразка (підперта фільтрація), моль/г
Першотравневе Миколаївська область (біла глина)	0.00708	0.02439	$6.29 \cdot 10^{-5}$	$3.87 \cdot 10^{-5}$
Актове Миколаївська область (біла глина)	0.00818	0.05035	$6,19 \cdot 10^{-5}$	$3.07 \cdot 10^{-5}$
Яблунівка Канівський район Черкаської області (червона глина)	0.00598	0.0188	$6.70 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$

Дані таблиці свідчать про те, що червоні глини (зразок з родовища Черкаської області) мають більшу адсорбційну здатність до іонів міді.

Проведене моделювання в рамках теоретичної моделі ізотерм адсорбції Фрейндліха дозволило визначити адсорбційні константи та кількісно характеризувати процес адсорбції, що протікає в кожному зразку.

Проведений аналіз показав, то найбільш відповідною для нашого експерименту для опису ізотерми адсорбції є формула Фрейндліха [16]. Константи K_F і $1/n_f$ в рівнянні Фрейндліха визначалися графічним методом за ізотермою, що побудована в логарифмічних координатах:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n_f \ln C. \quad (2)$$

Тангенс кута нахилу даної прямої дорівнює $1/n_f$, а відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює $\ln K_F$. Значення константи K_F зазвичай знаходиться в широких межах. Показник $1/n_f$ перебуває у межах 0,1–0,5 для адсорбції з розчинів. Тому рівняння Фрейндліха придатне лише для концентрацій, менших за 0,5 моль/л.

Ізотерми адсорбції в звичайному та логарифмічному вигляді для кожного зразка глини окремо для кожної з двох стадій фільтрації (крапельній та підпертої) були побудовані. Ізотерма адсорбції в звичайному вигляді побудована в координатах q_e , моль/г, по осі ординат та по осі абсцис – значення залишкової концентрації іонів міді C_e в розчині після адсорбції, мг/дм³. Результати вимірів представлені в табл.2.

Таблиця 2. Результати вимірів коефіцієнтів адсорбції іонів Cu^{2+} в рівнянні Фрейндліха на глинистих зразках

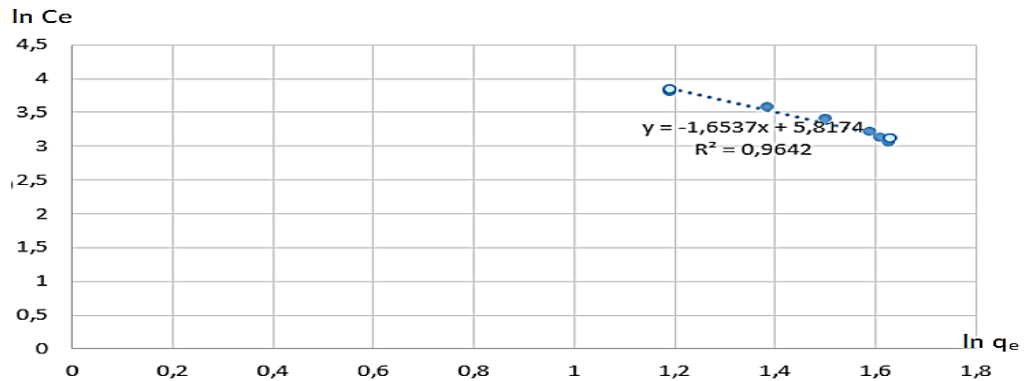
Table 2. The results of measuring the adsorption coefficients of Cu^{2+} ions in the Freundlich equation on clay samples

Назва досліджуваного зразка	K_F (крапельна стадія фільтрації/підперта)	$1/n_f$ крапельна стадія фільтрації/підперта)
Першотравневе Миколаївської області (біла глина)	$0,43 \cdot 10^{-5}/3,6 \cdot 10^{-5}$	0,5/0,66
Актове Миколаївської області (біла глина)	$0,61 \cdot 10^{-5}/15,9 \cdot 10^{-5}$	0,41/10
Канівський район Черкаської області, Яблунівка (червона глина)	$2,9 \cdot 10^{-5}/13,0 \cdot 10^{-5}$	0,06/0,25

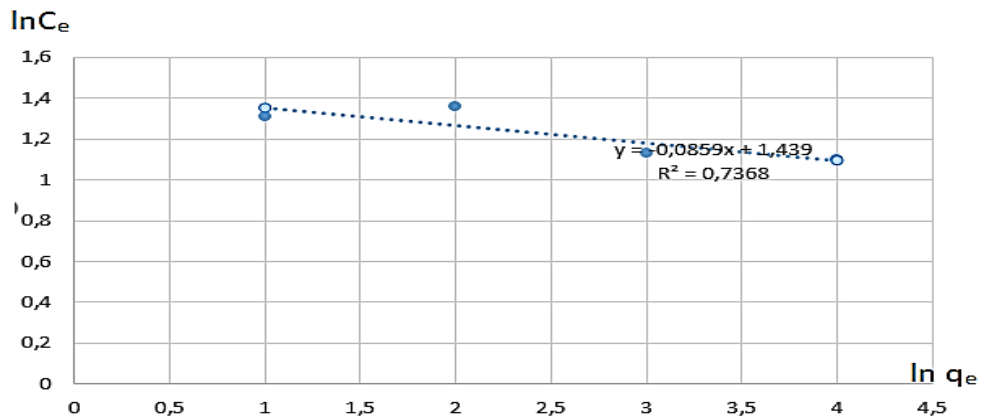
На рис.4 представлено графіки адсорбції глинистих зразків в логарифмічному вигляді в умовах підпертої фільтрації.

Як видно з проведеного експерименту, значення сорбційної здатності червоної глини більше порівняно з білою з родовищ Миколаївської області.

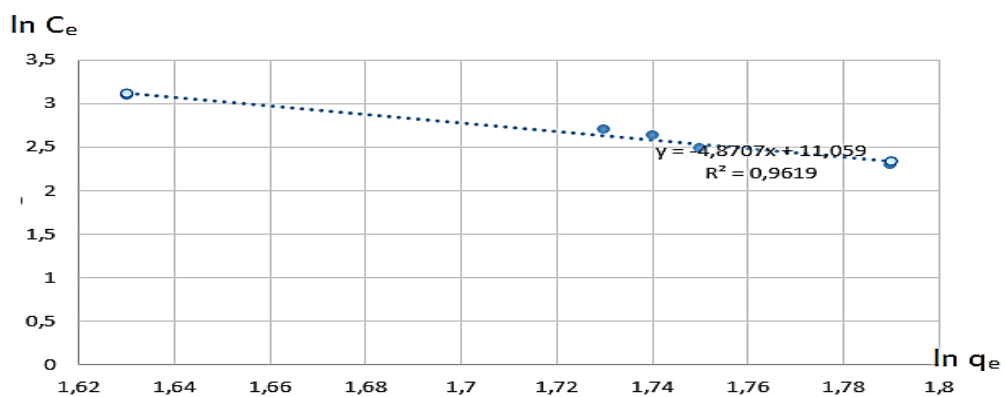
Усереднені значення вимірів коефіцієнтів фільтрації глинистих трьох зразків в часі в залежності від стадій фільтрації, демонструють також збільшення коефіцієнта фільтрації зразків в умовах підпертої фільтрації порівняно з крапельною.



A)



B)



C)

Рис. 4. Ізотерми адсорбції глинистих зразків в логарифмічному вигляді в умовах підпертої фільтрації: А) – з родовища Першотравневе Миколаївської області; В) - з родовища Актове Миколаївської області; С) - з Канівського району Черкаської області

Fig. 4. Adsorption isotherms of clay samples in logarithmic form under conditions of supported filtration: А) – from the Pershotravneve deposit, Mykolaiv region; В) - from the Aktove deposit of the Mykolaiv region; С) - from Kaniv district of Cherkasy region

6. Висновки:

Результати проведеного експерименту свідчать, що при облаштуванні екранованих споруд глинистим екраном, крім протифільтраційних властивостей облицювання, що залежать від його товщини, отриманої щільності та інших параметрів після укладки, слід враховувати сорбційні властивості такого облицювання, режиму роботи споруди і, відповідно, величину гідравлічного напору. На першій стадії проектування необхідно встановлення теоретичних та експериментальних залежностей між цими величинами після конкретизації міста реконструкції, місця родовища природного матеріалу, його адсорбційної здатності, яка може бути обумовлена як дисперсністю так і хімічною будовою природного матеріалу.

Список використаних джерел

1. M.W. Amer, F.L. Khalili, A.M. Awwad. Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate modified kaolinite clay. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* Vol. 2(1) pp. 001-008, February, 2010 Available online at <http://www.academicjournals.org/jece>
2. F.A. Dawodu, G.K. Akpomie Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay *J Mater Res Technol*, 3 (2) (2014), pp. 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>
3. Y. Li, B. Xia, Q. Zhao, F. Liu, P. Zhang, Q. Du, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin *Letters in Applied Microbiology*, Volume 59, Issue 4, 1 October 2014, Pages 404–411, <https://doi.org/10.1111/lam.12293>
4. Трач Ю. Сорбція іонів Mn^{2+} природними немодифікованими матеріалами: ізотерми сорбції, нелінійний метод. Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. 2020. № 1 (89) С. 62–73.
5. Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів : монографія. Вінниця: ВДПУ ім. Михайла Коцюбинського, 2019. 92 с.
6. Kovo G. Akpomie, Folasegun A. Dawodu. Potential of a low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binary component system. Beni-Suef University. *Journal of Basic and Applied Sciences*. 2015. Vol. 4, issue 1. Pp. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.02.002>.
7. О. М. Хоменко, О. В. Єгорова, О. О. Мислюк. АНАЛІЗ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СПОЛУК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ *Ukrainian hydrometeorological journal*, 2021, 28, 111-119 doi: 10.31481/uhmj.28.2021.10
8. Trach Y., Chernyshev D., Biedunkova O., Trach R., Statnik I. Modeling of Water Quality in West Ukrainian Rivers Based on Fluctuating Asymmetry of the Fish Population, *Water*, 2022, vol. 14, nr 21, s.1-20. ISSN 2073-4441. <https://doi.org/10.3390/w14213511>
9. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Барановський В. Б. та ін. Будівельне матеріалознавство. 3-тє вид. перероб. та допов. Київ : Ліра-К, 2015. 624 с.
10. V. Popovych, A. Gapalo. *Ecol. Eng.* 22(5), 96 (2021); <https://doi.org/10.12911/22998993/135872>.
11. B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, *Environ. Technol. Innov.* 23, 101737 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101737>.
12. Y. Yuana, Zh. An, R. Zhang, X. Wei, B. Lai. *J. Clean. Prod.* 293, 126215 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126215>.
13. E. Cerrahoğlu Kaçakgil, S. Çetintaş. *Sustain. Chem. Pharm.* 22, 100468 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100468>.
14. R. Jayasree et al., *Chemosphere* 285, 131502 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131502>.
15. A. Kontsur, Yu. Rudyk, L. Sysa, Ya. Kyryliv, *Ecological Safety* 25, 38 (2018); <https://doi.org/10.30929/2073-5057.2018.1.38-45>.
16. A. Kontsur, L. Sysa, M. Petrova, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 6, 26 (2017); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.116090>.