

ПЕСЧАНО-ГЕЛЕВЫЙ МАТЕРИАЛ КАК СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНЫЙ БАРЬЕР ДЛЯ КАДМИЯ

Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г.

Щавелево-алюмосиликатные (ЩАС) гели, рецептуры которых были исходно разработаны в 1970-х [1] для инъекционного закрепления грунтов и создания противодиффузионных завес в песчаных грунтах, в свете полученных в последнее время данных [2-4] могут рассматриваться в качестве основы для создания противомиграционных барьеров. Стадийность процесса гелеобразования и старения геля позволяет получить песчано-гелевые материалы (ПГМ) с разными фильтрационными и прочностными характеристиками. Так механическое перемешивание ПГМ на ранних стадиях старения позволяет получить не сплошную массу, а зернистый ПГМ, обладающий хорошими фильтрационными характеристиками. Применение активирующих добавок, таких, например, как сульфид железа, увеличивает поглощающую способность ПГМ. Согласно ранее полученным нами данным для свинца она увеличивалась в 8 - 25, в зависимости от рН фильтрата [5]. Эти свойства ПГМ нарушенной структуры позволяют рекомендовать его для использования в специальных установках на предприятиях, где требуется очистка больших объемов сточных вод. Важно отметить, что компоненты ЩАС раствора не токсичны и безопасны для применения в барьерных технологиях [6], а сооружение экранов на их основе экономически выгодно.

В работе исследовались поглощающие свойства различных видов ПГМ (ненарушенной и нарушенной структуры, с сушкой и без) в отношении одного из наиболее токсичных элементов – кадмия ($ПДК_{Cd} = 0,001$ мг/л), присутствующего в фильтрате свалок ТБО, жидких отходах металлургических и гальванических производств и др., в количествах значительно превышающих ПДК. Оценивали также влияние на величину поглощающей способности ПГМ скорости фильтрации раствора и исходной концентрации кадмия в нем.

В экспериментальную серию были включены следующие виды ПГМ, приготовленные с использованием высушенного песка с одного из объектов размещения свалки ТБО:

1) ПГМ *ненарушенной структуры* получали, поместив колонку с песком в приготовленный по методике [2] золь так, чтобы уровень образца совпадал с уровнем раствора и песок полностью пропитался золем, и выдерживали до окончания гелеобразования;

2) ПГМ *нарушенной структуры (гидрогель)*. В золь засыпали песок до исчезновения надосадочного слоя раствора и оставляли до завершения гелеобразования, затем нарушали структуру перемешиванием и, без просушки, помещали в колонку для изучения ПГМ нарушенной структуры;

3) ПГМ нарушенной структуры с сушкой (*ксерогель*) – гидрогель доводили до воздушно-сухого состояния и после этого загружали в колонку.

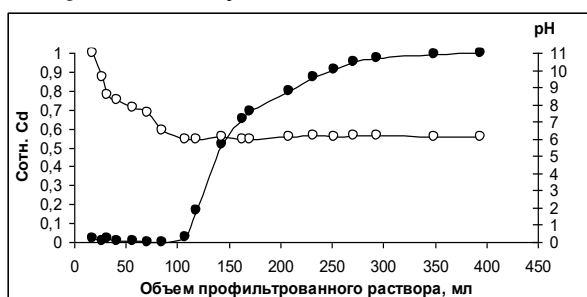
Влияние на поглощающую способность исходных содержаний Cd в растворах (104 и 10,4 мг/л) оценивалось на образцах гидрогеля, а различных скоростей фильтрации V_f (0,11 м/сут и 2,83 м/сут) изучалось на ксерогеле.

Эксперименты в динамическом режиме. Для образца с ненарушенной структурой, учитывая его низкий коэффициент фильтрации $K_f=0,00015$ м/сут (и как следствие, большую продолжительность эксперимента – 363 дня) опыт проводился под градиентом ($J=21,4$). Скорость фильтрации составляла 0,003-0,005 м/сут. Оценка поглощающей способности при высокой скорости фильтрации раствора также проводилась под градиентом ($J=3,9$). Фильтрацию через образцы нарушенной структуры проводили при постоянной скорости, поддерживаемой перистальтическими насосами Masterflex C/L, скорость фильтрации 0,11 - 0,15 м/сут.

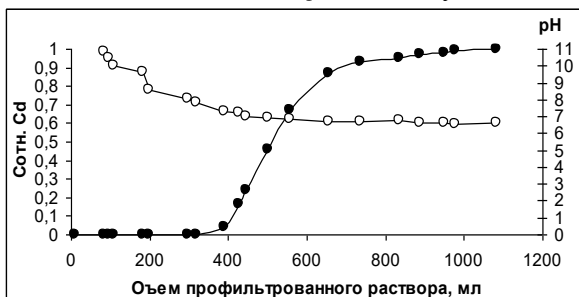
В экспериментах использовались растворы сульфата кадмия в дистиллированной воде. Содержание кадмия в пробах фильтрата определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi Z-8000 с атомизацией в пламени. pH каждой порции фильтрата измеряли сразу после ее сбора.

По полученным значениям содержания Cd в последовательных пробах фильтрата строились графики зависимости относительной концентрации кадмия от объема профильтрованного раствора («выходные кривые»), которые приведены на рис. 1.

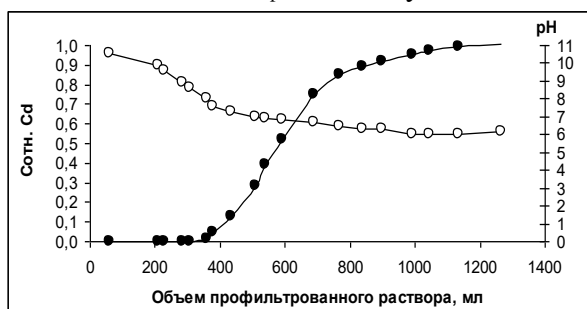
а) ненарушенная структура; $C_{Cd}=110$ мг/л;
 $V_f=0,004$ м/сут



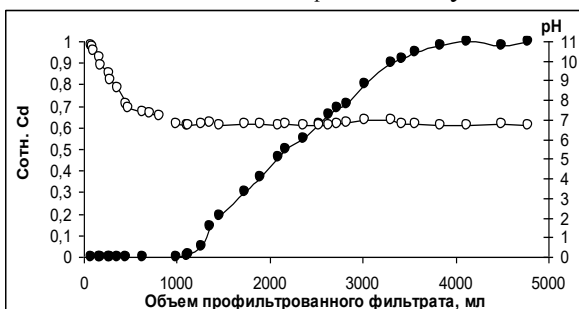
б) нарушенная структура (гидрогель);
 $C_{Cd}=104$ мг/л; $V_f=0,15$ м/сут



в) нарушенная структура (ксерогель);
 $C_{Cd}=104$ мг/л; $V_f=0,11$ м/сут



г) нарушенная структура (гидрогель);
 $C_{Cd}=10,5$ мг/л; $V_f=0,13$ м/сут



д) нарушенная структура (ксерогель);
 $C_{Cd}=104$ мг/л; $V_{\phi}=2,83$ м/сут

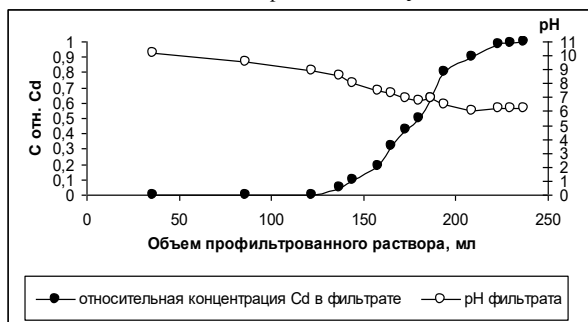


Рис. 1. Поглощение кадмия различными видами ПГМ.

По данным «выходных кривых» рассчитывались величины поглощающей способности (N) различных видов ПГМ по отношению к кадмию. В обобщенном виде основные параметры экспериментов и полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исследование поглощения кадмия различными видами ПГМ.

№ опыта	Вид ПГМ	$C_{d_{исх.}}$, мг/л	V_{ϕ} , м/сут	Время опыта, сут.	N, мг/см ³
1	ненарушенная структура	110	0,004	363	1,2
2	гидрогель	104	0,15	10	1,9
3	ксерогель	104	0,11	16	2,2
4	гидрогель	10,5	0,13	39	0,8
5	ксерогель	104	2,83	0,3	1,2

Наименьшую поглощающую способность (N) имеет ПГМ ненарушенной структуры – 1,2 мг/см³ (опыт 1). Он характеризуется более плотной структурой, обуславливающей меньший объем активных пор, что не позволяет задействовать все потенциальные центры связывания. Значение N гидрогеля (опыт 2) выше – 1,9 мг/см³, что связано с более рыхлой упаковкой сорбирующего материала, большим объемом пор и, как следствие, большей площадью контакта фильтрующегося раствора с поверхностью сорбента. Наибольшей иммобилизационной способностью обладает ксерогель (опыт 3) – 2,2 мг/см³. Видимо, благодаря зернистой структуре обеспечивается максимальная доступность поверхности сорбента для элемента-сорбата.

Значения поглощающей способности N, полученные в экспериментах с одной исходной концентрацией кадмия (104 мг/л) и близкими скоростями фильтрации раствора (0,11 - 0,15 м/сут), близки для всех видов ПГМ нарушенной структуры: 1,8-2,2 мг/см³. При

десятикратном снижении исходной концентрации кадмия поглощающая способность уменьшается в 2,4 раза (опыты 2 и 4). Очевидно, концентрация 104 мг/л лежит уже за пределами линейного участка изотермы сорбции кадмия на ПГМ. Скорость фильтрации (V_f) в исследованном диапазоне также оказывает влияние на величину поглощения. Увеличение скорости в 26 раз (опыты 3 и 5) привело к уменьшению величины поглощающей способности почти в 2 раза.

По результатам исследований можно отметить следующее:

- ПГМ, который может быть получен как путем инъекции ЩАС золя в песчаный грунт, так и его пропиткой песка, обладает значительной поглощающей способностью в отношении кадмия. В зависимости от структурных особенностей материала она составляет от 1,2 до 2,2 мг/см³, что позволяет рекомендовать ПГМ в качестве материала для противомиграционных экранов (барьеров) на пути фильтрационного потока, загрязненного Cd, а также для соответствующих промышленных очистных фильтрующих модулей.
- Величина поглощающей способности ПГМ зависит от концентрации кадмия в исходном растворе – её уменьшение в 10 раз (с 104 мг/л до 10,5 мг/л) приводит к снижению величины поглощения в 2 раза.
- Скорость фильтрации раствора через сорбирующий слой ПГМ также влияет на поглощение Cd: увеличение скорости с 0,11 м/сут до 2,8 м/сут снижает иммобилизацию кадмия почти в 2 раза.

Литература

1. Воронкевич С. Д., Евдокимова Л. А., Сергеев В. И. Теоретические основы и результаты внедрения способов химического тампонирувания полускальных и скальных пород // В сб.: Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. — Т. 4. — Издательство МГУ Москва, 1978. — С. 199–209
2. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. Под ред. Сергеева В.И. М.: Изд-во МГУ, 1992
3. В. И. Сергеев, Н. Н. Данченко, М. Л. Кулешова и др. Оценка эффективности песчано-гелевого материала как сорбционного экрана на пути миграции радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. - 2009. - № 1. - С. 42–48.
4. Полевич О.В., Удалов И.В., Чуенко А.В. Использование специальных геохимических барьеров для блокирования распространения тяжелых металлов и радионуклидов подземными техногенными потоками. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. - 2017. - № 2(108) - С. 194–200
5. Данченко Н. Н., Кулешова М.Л., Петрова Е.В., Сергеев В.И. Изучение искусственных комбинированных материалов для проницаемых геохимических барьеров. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2011. № 5. С. 54–60.
6. Самарин Е.Н., Родькина И.А., Кравченко Н.С. Токсичность инъекционных материалов используемых при мелиорации грунтов. //Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 10. С 66-71.