

На правах рукописи



БЕЗЗАПОННАЯ ОКСАНА ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОГНОЗ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург – 2004

2006-4
12437

На правах рукописи

БЕЗЗАПОННАЯ ОКСАНА ВЛАДИМИРОВНА

**ПРОГНОЗ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург – 2004

2170113

2

Работа выполнена в отделе восстановления рек и водоёмов Федерального государственного унитарного предприятия «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ) Министерства природных ресурсов Российской Федерации

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Попов А.Н.

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Зотеев В.Г.
Кандидат технических наук
Ильясов О.Р.

Ведущая организация: Кафедра общей химии и природопользования
Уральского государственного технического
университета – УПИ

Защита диссертации состоится « 18 » февраля 2004 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 216.013.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии «Российский научно-исследовательский институт комплексного использования и охраны водных ресурсов» (ФГУП РосНИИВХ) по адресу: 620049, Екатеринбург, ул. Мира, 23.

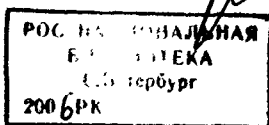
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП РосНИИВХ.

Автореферат разослан « 16 » января 2004 г.

Отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620049, Екатеринбург, ул. Мира, 23, ФГУП РосНИИВХ.

Учёный секретарь
Диссертационного совета,
Доктор технических наук, профессор

— Ю.С. Рыбаков



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Ухудшение качества природных вод предопределило, в числе важнейших и неотложных задач современного общества, создание надёжного и эффективного комплекса мер по его регулированию, который включает в себя прогноз изменения состояния водного объекта, разработку и реализацию научно обоснованных практических мер по восстановлению свойств природных вод. Прогнозирование позволяет оценить развитие ситуации и адекватно сформировать программы восстановительных работ, сконцентрировать усилия на регулируемых факторах.

При прогнозе содержания в поверхностных водных объектах соединений тяжёлых металлов (ТМ), являющихся одними из наиболее массовых и токсичных ингредиентов, необходимо учитывать все потоки их поступления в водные массы, а также закономерности их трансформации во внутриводоёмных процессах, приводящих в конкретных условиях, как к самоочищению водных масс от соединений ТМ, так и к их вторичному загрязнению.

Сложность внутриводоёмных процессов пока не позволяет описать их теоретически. В связи с этим, особенно актуальным является изучение механизмов трансформации соединений ТМ в поверхностных водах, исследование кинетических закономерностей основных внутриводоёмных процессов с целью получения исходных данных для математического моделирования и разработки на их основе методов прогнозирования содержания соединений ТМ в поверхностных водных объектах при заданных условиях среды.

Цель диссертационной работы. Разработка метода прогноза содержания соединений тяжёлых металлов в поверхностных водных объектах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить закономерности процессов самоочищения от соединений ТМ при различных условиях среды;
- изучить закономерности процессов вторичного загрязнения соединениями ТМ;
- разработать метод прогноза и алгоритм расчёта содержания соединений ТМ в водных объектах.

Предмет исследования – процессы самоочищения и вторичного загрязнения водных объектов от соединений тяжёлых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd).

Объект исследования – поверхностные воды, донные отложения различного состава (илы, песчаные илы, песок).

Методы исследования – теоретические изыскания, лабораторное и натурное моделирование, статистическая обработка, системный комплексный подход к анализу полученных автором и имеющегося в литературе материала.

Научная новизна исследований.

- Впервые определены значения параметров, характеризующих энергетику сорбционного взаимодействия соединений ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd) илистыми донными отложениями.
- Определены кинетические параметры, характеризующие скорость сорбции соединений тяжёлых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) донными отложениями различного состава (илы, песчанистые илы, песок).
- Установлены зависимости константы скорости процесса сорбции тяжёлых металлов органическим веществом илов от температуры и скорости течения воды.
- Определены кинетические параметры процесса десорбции соединений тяжёлых металлов из илов за счёт комплексообразования с растворёнными в воде органическими веществами природного и антропогенного происхождения.

На защиту выносятся:

- результаты определения равновесных и кинетических характеристик сорбции соединений тяжёлых металлов донными отложениями различного состава (илами, песчанистыми илами, песком);
- результаты исследования вторичного загрязнения водных масс соединениями тяжёлых металлов за счёт комплексообразования с растворёнными в воде органическими веществами природного и антропогенного происхождения;
- методика прогноза содержания соединений тяжёлых металлов в поверхностных водных объектах.

Практическая значимость. На основе научных результатов диссертации, результатов более ранних исследований автора, а также данных, имеющихся в литературе, разработана методика прогноза содержания соединений тяжёлых металлов в поверхностных водных объектах. Результаты прогнозных расчётов позволяют выявить основные статьи баланса соединений тяжёлых металлов в данном водном объекте и рекомендовать конкретные методы по улучшению качества воды в нём. Методика апробирована на Белоярском водохранилище.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы апробированы: на V международном симпозиуме и выставке «Чистая вода России – 1999», Екатеринбург, 1999 г.; на II Международной конференции и выставке «Акватерра – 99», С-Петербург, 1999 г.; на III Международной конференции и выставке «Акватерра – 2000», С-Петербург, 2000 г.; на VI международном симпозиуме и выставке «Чистая вода России – 2001», Екатеринбург, 2001 г.; на IV Международной конференции и выставке «Акватерра – 2001», С-Петербург, 2001 г.; на научно-практической конференции «Проблемы водного хозяйства Республики Башкортостан и пути их решения», Уфа, 2001 г.; на V Международном конгрессе «Вода: экология и технология» Экватэк – 2002, Москва, 2002 г.; на “Second International Conference on Ecological Chemistry”, Молдова, 2002 г.; на VII международном симпозиуме и выставке «Чистая вода России – 2003», Екатеринбург, 2003 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи, 9 тезисов докладов международных конференций и симпозиумов.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, включающего 118 источников. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков, 52 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВНУТРИВОДЁМНЫХ ПРОЦЕССОВ

В главе дан анализ литературных данных по вопросам самоочищения и вторичного загрязнения поверхностных водных объектов соединениями ТМ, который позволяет сформулировать следующие основные положения:

1. Для прогнозных расчётов содержания соединений ТМ в поверхностных водных объектах, которые активно участвуют в гомогенно-гетерогенных преобразованиях, наиболее приемлемым является кинетический подход с использованием кинетических закономерностей внутриводоёмных процессов.
2. Недостаточно изучен механизм и кинетика процессов сорбции – десорбции соединений ТМ донными отложениями различного состава, а также зависимость параметров процессов от условий среды.
3. Исследования процессов трансформации соединений ТМ в поверхностных водах ограничивались, в основном, такими металлами, как медь (II) и цинк (II). В современных условиях водопользования, когда в водные объекты поступает целый ряд соединений ТМ (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} и т.д.), целесообразно расширить круг изучаемых металлов.

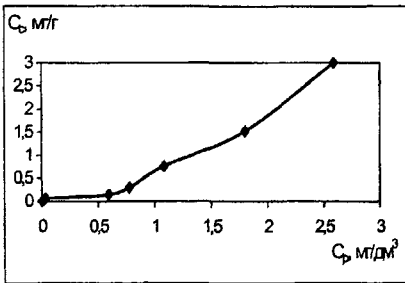
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЛИСТЫМИ ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

Для исследования сорбции соединений ТМ донными отложениями использовали илы, так как данный сорбент является наименее исследованным и при этом наиболее распространённым среди других природных сорбентов.

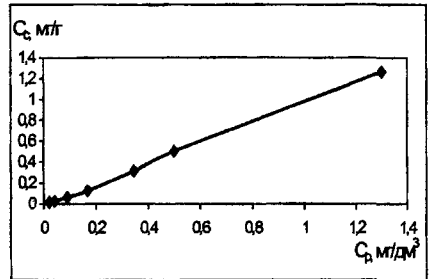
При исследовании сорбции ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd) илистыми донными отложениями автором применялся метод построения и изучения изотерм сорбции (рис. 1 (а, б, в, г)).

Все полученные изотермы имеют вид изотерм S – типа, которые свидетельствуют о физическом типе сорбции, обусловленным

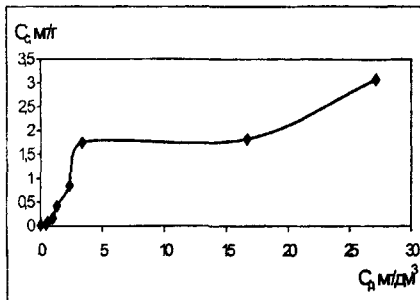
межмолекулярным взаимодействием сорбата с сорбентом, с последующей ассоциацией сорбата в сорбционном слое, о чём свидетельствует вогнутый участок изотермы. Ассоциация молекул сорбата в сорбционном слое вызвана тем, что сила взаимодействия между молекулами сорбата выше, чем между молекулами сорбата и сорбента. Тип изотермы свидетельствует о сорбции не ионов металлов, а соединений, образующихся при их взаимодействии, предположительно, с молекулами растворённых органических веществ (РОВ), с которыми они образуют устойчивые комплексные соединения.



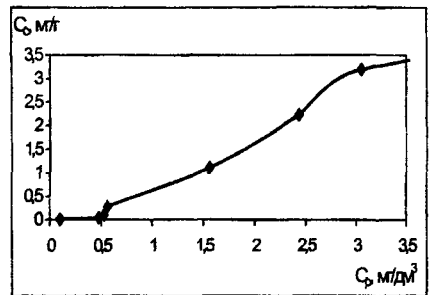
(а) свинца (II)



(б) меди (II)



(в) кадмия (II)



(г) цинка (II)

Рис. 1. Изотермы сорбции металлов илистыми донными отложениями (рН = 7,8; t = 18 °С)

S-образные изотермы теорией БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера) объясняются полимолекулярной сорбцией сорбата поверхностью сорбента, когда сорбция не ограничивается образованием монослоя, а ведёт к возникновению полимолекулярных слоёв (Дж. Томас, У. Томас; Парфит, Рочестер).

Зависимость равновесной концентрации металла в фазе сорбента (C_s , мг/г) от равновесной концентрации в фазе раствора (C_p , мг/дм³) в области

малых концентраций для всех исследуемых металлов удовлетворительно ($r > 0,9$) описывается уравнением прямой, т.е. подчиняется линейной изотерме Генри. Из углового коэффициента полученных изотерм были определены значения коэффициентов распределения металлов (Γ) между сорбированной и растворённой фазами, а также термодинамические константы равновесия (K), которые приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения коэффициентов распределения и термодинамических констант равновесия металлов между сорбированной и растворённой фазами

Металл	Γ , мл/г	K
Cu (II)	969,5	48,5
Pb (II)	964,9	48,2
Zn (II)	924,9	46,2
Cd (II)	430,8	21,5

Термодинамическая константа равновесия K связана с изменением свободной энергии Гиббса и является энергетической характеристикой процесса сорбции. По результатам эксперимента получен следующий ряд селективности сорбции металлов илистыми донными отложениями: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДОННЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ

При исследовании кинетики сорбции ТМ донными отложениями имитировались условия загрязнения мелководного участка в статических и динамических условиях при скорости течения воды 1 и 2 см/сек. В качестве ДО использовали илы, песчанистые илы, песок с содержанием органического вещества соответственно: 68,1 %, 19,4 % и 2,6 %. Кинетические кривые, полученные в ходе эксперимента, представлены на рис. 2 (а, б, в, г).

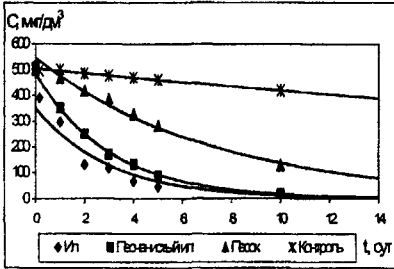
Полученные опытные данные по сорбции тяжёлых металлов донными отложениями позволяют интерпретировать процесс основным уравнением кинетики реакции первого порядка:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K \cdot t, \quad (1)$$

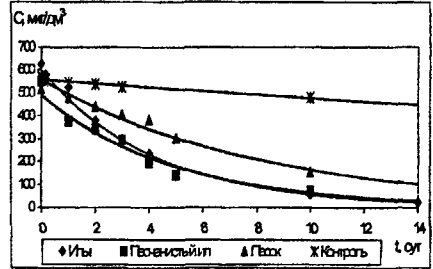
где C_0 - исходная концентрация металла в воде, мг/дм³; C_t - концентрация металла на момент времени t , мг/дм³; t - время, сут; K - константа скорости процесса сорбции, сут⁻¹. Для гетерогенных реакций, протекающих на поверхности твёрдого тела (сорбента), константа скорости определяется:

$$K = K' \cdot \frac{S}{V}, \quad (2)$$

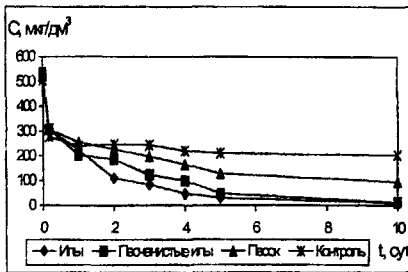
где K' - константа скорости, отнесённая к единице площади поверхности, $\text{м}\cdot\text{сут}^{-1}$; S - площадь поверхности твёрдого тела (сорбента), на которой протекает гетерогенная реакция, м^2 ; V - объём раствора, м^3 .



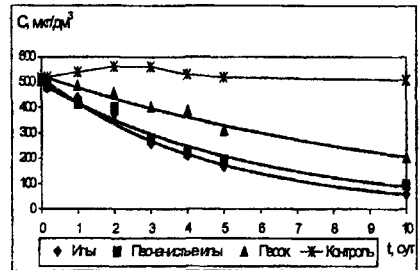
(а) меди (II)



(б) цинка (II)



(в) свинца (II)



(г) кадмия (II)

Рис. 2. Изменение концентрации металлов во времени ($\text{pH} = 7,8$; $t = 18^\circ\text{C}$)

При математической обработке кинетических кривых по уравнению (1) получены значения констант скорости сорбции ТМ донными отложениями, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скорости (K' , $\text{м}\cdot\text{сут}^{-1}$) сорбции тяжёлых металлов донными отложениями в статических условиях ($t = 18^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7,8$)

Металл	Илы	Песчанистые илы	Песок
Cu (II)	0,0598	0,0427	0,0157
Zn (II)	0,0301	0,0282	0,0134
Pb (II)	0,0621	0,0414	0,0149
Cd (II)	0,0280	0,0227	0,0110

Данные, представленные в табл. 2 показывают, что константы и соответственно скорость сорбции для всех типов сорбентов возрастают в ряду металлов: $Cd < Zn < Pb \approx Cu$. При этом скорость сорбции ТМ илами выше, чем другими исследуемыми сорбентами.

Изучено влияние температуры на скорость сорбции ТМ илистыми ДО. При математической обработке кинетических кривых были получены значения констант скорости процесса сорбции металлов при различных температурах. Результаты, установленной зависимости константы скорости сорбции от температуры, приведены в табл. 3.

Таблица 3
Уравнения зависимости константы скорости сорбции ТМ илистыми ДО от температуры воды

Металл	Уравнения зависимости $\ln K$ от t	Коэффициент корреляции, r
Cu (II)	$\ln K = -\frac{4331,4}{273+t} + 12,006$	0,9668
Pb (II)	$\ln K = -\frac{4742,3}{273+t} + 13,417$	0,9817
Zn (II)	$\ln K = -\frac{6761,2}{273+t} + 19,726$	0,9950
Cd (II)	$\ln K = -\frac{12936}{273+t} + 41,302$, при $t < 12^\circ C$	0,9796
	$\ln K = -\frac{6942,4}{273+t} + 20,342$, при $t > 12^\circ C$	0,9938

где t - температура придонного слоя воды, $^\circ C$.

Из углового коэффициента графиков в координатах $\ln K = f(1/T)$ были определены значения энергий активации процесса сорбции меди, цинка, свинца и кадмия органическим веществом илов, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4
Энергия активации сорбции тяжёлых металлов органическим веществом илов

Металл	Энергия активации	
	$E_{акт.}$, кДж/моль	$E_{акт.}$, ккал/моль
Cu (II)	35,991	8,602
Pb (II)	39,408	9,418
Zn (II)	56,186	13,428
Cd (II)	107,498 ($t < 12^\circ C$)	25,692
	57,688 ($t > 12^\circ C$)	13,787

По величине энергии активации можно судить о механизме гетерогенного процесса (лимитирующей стадии процесса и типе сорбции).

Анализ полученных значений энергии активации показал, что сорбция Cu (II) и Pb (II) лимитируется диффузией молекул сорбата к поверхности сорбента, сорбция Zn (II) протекает в смешанной (диффузионно-кинетической) области. В случае с Cd (II) происходит смена лимитирующей стадии: при температуре меньше 12 °С процесс сорбции определяется взаимодействием сорбата с сорбентом, а выше этой температуры процесс сорбции протекает в смешанной (диффузионно-кинетической) области.

Результаты, представленные в табл. 4, свидетельствуют о физическом типе сорбции Cu (II), Zn (II), Pb (II). В случае сорбции Cd (II) при $t < 12$ °С энергия активации имеет высокое значение (25,692 ккал/моль), что свидетельствует о химическом взаимодействии сорбата с сорбентом.

Проведены исследования влияния скорости течения на скорость сорбции соединений ТМ илами. Получены кинетические параметры процесса сорбции тяжёлых металлов органическим веществом илов при различной скорости течения ламинарного потока воды. Повышение скорости течения приводит к закономерному повышению скорости сорбции металлов, так как данный процесс (за исключением сорбции Cd при низких температурах) лимитируется скоростью диффузии. Установлено, что при повышении скорости течения на 1 см/сек, скорость сорбции возрастает в 1,2 - 1,3 раза. Зависимости константы скорости процесса от скорости течения для всех исследуемых металлов удовлетворительно ($r > 0,9$) описываются уравнением прямой (3):

$$K'' = K' + a \cdot v_{\text{теч}}, \quad (3)$$

где $v_{\text{теч}}$ - скорость течения, м·сут⁻¹; K' - константа скорости сорбции в статических условиях, м·сут⁻¹; K'' - константа скорости сорбции при скорости течения $v_{\text{теч}}$, м·сут⁻¹; a - эмпирический коэффициент, равный для Cu (II) и Pb (II) $1,6 \cdot 10^{-5}$, для Zn (II) и Cd (II) - $2 \cdot 10^{-5}$. Полученное уравнение справедливо только при ламинарном течении потока воды.

При исследовании влияния величины pH на скорость сорбции ТМ органическим веществом илов установлено, что повышение pH приводит к повышению скорости сорбции металлов, так как при этом повышается диссоциация на ионы в функциональных группах гуминовых кислот, составляющих основу природных илов. В результате этого увеличивается число, отрицательно заряженных, активных центров на поверхности сорбента и соответственно скорость сорбции.

Изучено влияние растворённых органических веществ (РОВ) на скорость сорбции ТМ илами. Установлено, что повышение в воде содержания гумусовых веществ (ГВ) заметного влияния на скорость сорбции Cu (II), Pb (II) и Zn (II) органическим веществом илов не оказывает. Скорость сорбции Cd (II) илистыми ДО зависит от цветности воды (содержания ГВ). При повышении цветности воды от 20 до 150 град. (по платиново-кобальтовой шкале), скорость сорбции уменьшается более, чем в 2 раза, что объясняется закономерным повышением степени закомплексованности, понижением коэффициента диффузии и, соответственно, понижением скорости сорбции. Для других

металлов (Cu, Zn, Pb) ситуация иная и объясняется тем, что уже при низких концентрация ГВ степень их закомплексованности (α) близка к 100 % ($\alpha_{Pb} = 96,0$ %; $\alpha_{Cu} = 99,9$ %).

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ СОЕДИНЕНИЯМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗА СЧЁТ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С РАСТВОРЁННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Одним из факторов, приводящих к вторичному загрязнению воды соединениями ТМ, является повышение в воде содержания РОВ, выделяющихся в процессе жизнедеятельности и разложения остатков высшей водной растительности и фитопланктона.

Повышение концентрации органических лигандов $[L]$ в воде приводит к смещению равновесия по уравнению $Ил-Мет + L \rightarrow Ил + Мет-L$ и повышению концентрации комплексов $[Мет-L]$ за счёт десорбции металлов.

Для исследования процесса десорбции ТМ из илистых ДО были выбраны органические вещества, способные образовывать наиболее устойчивые комплексные соединения с ионами ТМ – гуматы ($K_{уст} = 5 + 8,5$), а также цитраты, образующиеся в больших количествах при ферментативном распаде органического вещества. Из РОВ антропогенного происхождения использовали этилендиаминтетраацетаты, содержащиеся в хозяйственно-бытовых сточных водах и образующие очень устойчивые комплексные соединения с ионами металлов.

Скорость гетерогенного процесса, лимитируемого диффузией вещества из ДО, подчиняется уравнению реакции первого порядка ($n = 1$).

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K \cdot \tau, \quad (4)$$

где C_0 - исходная концентрация металла в растворе, мкг/дм^3 ;
 C_t - концентрация металла на момент времени τ , мкг/дм^3 ; τ - время, сут;
 K - константа скорости процесса вторичного загрязнения, сут^{-1} ; ($K = K' \cdot \frac{S}{V}$).

Константы скорости реакции десорбции ТМ из илистых ДО за счёт комплексобразования с цитратами, гуматами, этилендиаминтетраацетатами (ЭДТА), полученные при математической обработке кинетических кривых согласно уравнению (4), отнесённые к единице площади поверхности, представлены в табл. 5.

Значения констант скорости процесса десорбции тяжёлых металлов из илов за счёт процесса комплексообразования

Металл	$K', \text{ м}\cdot\text{сут}^{-1}$		
	Цитраты	Гуматы	ЭДТА
Cu (II)	0,0052	0,0456	0,0276
Zn (II)	0,0019	0,0516	0,0208
Pb (II)	0,0049	0,0713	0,0928
Cd (II)	0,0080	0,0279	0,0080

Принимая во внимание тот факт, что энергия активации диффузионных процессов в среднем составляет 10 кДж/моль, по уравнению Аррениуса были рассчитаны значения констант скорости десорбции ТМ из ДО за счёт комплексообразования с органическими лигандами в интервале температур 6 – 14 °С, т.е. при температурах, характерных для придонных слоёв воды в осенний период.

Значительное влияние на поступление ТМ из ДО за счёт комплексообразования с РОВ оказывает величина рН, так как органические вещества природного происхождения являются слабыми кислотами или основаниями. Цитраты и гуматы, являясь лигандами слабых кислот, при понижении рН протонируются, что приводит к уменьшению концентрации лигандов, способных десорбировать ионы ТМ и, соответственно, к уменьшению количества десорбированных металлов. В связи с этим, для учёта протонизации органических лигандов, были вычислены мольные доли цитратов и гуматов в воде при рН < 7,5.

Глава 5. МЕТОДИКА ПРОГНОЗА СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Получив необходимые характеристики процессов сорбции и десорбции ТМ в поверхностных водах, используя результаты более ранних исследований автора, а также данных, имеющихся в литературе, разработали методику прогноза содержания соединений тяжёлых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) в поверхностных водных объектах, основанную на балансовом методе расчёта с использованием установленных кинетических закономерностей внутриводённых процессов.

За исходный створ принимается створ полного смешения, в котором концентрация ингредиента практически выровнена по всему сечению потока.

Приходная часть ($\Sigma\Pi$, кг) за расчётный период времени определяется по уравнению (5):

$$\Sigma\Pi = C_1V_1 \cdot 10^6 + C_2V_2 \cdot 10^6 + C_3V_3 \cdot 10^6 + C_4V_4 \cdot 10^6, \quad (5)$$

где C_1, C_2, C_3, C_4 – концентрация металла, соответственно: в исходном створе, в поверхностном стоке, в воде притоков, в атмосферных осадках, мг/дм³;

V_1, V_2, V_3, V_4 – объёмы воды соответственно: речного стока, поверхностного стока, притоков, атмосферных осадков за расчётный период времени, дм³.

Аккумуляция металлов на данном участке водного объекта рассчитывается по уравнению (6):

$$\sum A_{расч} = q_1 + q_2 + q_3 - q_{вт з.} \quad (6)$$

где q_1 – суммарное количество металла, сорбированного донными отложениями (илами, песчанистыми илами, песком, оксигидратом железа (III)), кг; q_2 – количество металла, поглощенного высшей водной растительностью, кг; q_3 – количество металла, поглощенное фитопланктоном, кг; $q_{вт з.}$ – количество металла, поступившего в водную толщу за счёт процессов вторичного загрязнения, кг.

$$q_{вт з.} = q_4 + q_5 + q_6 + q_7 \quad (7)$$

где q_4 – количество металла, поступившего из донных отложений за счёт комплексобразования, кг; q_5 – количество металла поступившего из донных отложений за счёт процесса молекулярной диффузии, кг; q_6 – количество металла, поступившего в водную толщу за счёт разложения высшей водной растительности, кг; q_7 – количество металла, поступившего в водную толщу за счёт разложения фитопланктона, кг.

Концентрация металла в контрольном створе рассчитывается по уравнению:

$$C_5 = \frac{\sum П - \sum A_{расч}}{V_5} \quad (8)$$

где C_5 – прогнозируемая концентрация металла в контрольном створе, мг/дм³; V_5 – объём воды, прошедший через контрольный створ за расчётный период времени τ , дм³.

Необходимая исходная информация:

Для прогноза содержания соединений ТМ в поверхностных водных объектах необходимо наличие следующих гидрологических, гидрохимических

и биологических данных: концентрация (C_1 , мг/дм³) металла (Cu, Zn, Pb, Cd) в исходном створе; объём воды (V_1 , дм³), прошедший через исходный створ за расчётный период времени; время добегания (водообмена) воды от исходного до контрольного створа τ , сут; средняя скорость течения ($v_{\text{ср}}$, см/с) на исследуемом участке водотока (водоёма); объём воды (V_5 , дм³), прошедший через контрольный створ за расчётный период времени; слой осадков, выпавший за расчётный период времени (по данным ближайшей метеостанции), мм, сведения о притоках на исследуемом участке (C_3 , мг/дм³; V_3 , дм³); площадь водосбора F ; тип почвы на прилегающем водосборе; значение pH воды; содержание растворённого кислорода в воде, мгО/дм³; средняя температура в придонном слое воды за расчётный период времени, t °С; характер донных отложений (илы, песчанистые илы, заиленные пески, песок, гидроксиды железа и марганца); относительная площадь, занятая тем или иным типом донных отложений, м²; биомасса фитопланктона, кг; биомасса высшей водной растительности (прикрепленной и свободноплавающей), кг.

При отсутствии необходимой информации, водопользователь должен организовать проведение специальных наблюдений с привлечением научных, проектных и других организаций, имеющих лицензию на проведение данных работ.

Требования к отбору проб воды, их хранению и транспортировке регламентированы ГОСТ Р 51592-2000 (природные поверхностные воды), и ГОСТ Р 51593-2000 (вода питьевая). Химический состав воды определяется в соответствии с перечнем аттестованных и временно допущенных к использованию методик определения содержания компонентов в природных поверхностных водах.

Методика имеет ряд ограничений:

- 1) методика разработана для прогноза содержания соединений Cu, Zn, Pb, Cd в поверхностных водных объектах;
- 2) методика разработана для водных объектов, ДО которых представлены илами, песчанистыми илами, песком;
- 3) методика применима при ламинарном течении потока воды в водных объектах;
- 4) методика применима для водных объектов в интервале pH = 6,5 – 8,5.

Алгоритм расчёта количества металлов, сорбированных ДО

1. По уравнениям, представленным в табл.3, рассчитывается константа скорости (K') при заданной температуре придонных слоёв воды.
2. Вводится поправка, учитывающая скорость течения воды.

$$K'' = K' + a \cdot v_{\text{теч}}, \quad (9)$$

3. В случае сорбции Cd (II) при цветности воды выше 150 град. вводится поправка, учитывающая влияние гумусовых веществ на скорость сорбции.

4. По основному уравнению кинетики рассчитывается концентрация металла на момент времени τ .

$$C_{\tau} = C_0 \cdot e^{-K' \tau \frac{S}{V}} \quad (10)$$

5. По уравнению материального баланса рассчитывается количество сорбированного металла:

$$q = C_0 \cdot V - C_{\tau} \cdot V, \quad (11)$$

6. При необходимости по уравнению изотермы рассчитывается содержание металла в ДО контрольного створа:

$$C_c = \Gamma \cdot C_{\tau} \quad (12)$$

где C_0 - исходная концентрация металла (с учётом разбавления), мг/дм³; C_{τ} - концентрация металла в воде на момент времени τ , мг/дм³; C_c - содержание металла в 1 г сорбента, мг/г; S - площадь занятая ДО, м²; Γ - коэффициент распределения, дм³/г; q - количество металла, сорбированного ДО (илами, песчанистыми илами, песком), кг; V - объём воды, поступившей в водный объект за расчётный период времени, дм³; τ - время, сут; K' - константа скорости процесса сорбции металла ДО, м·сут⁻¹.

7. Количество металла, сорбированного гидроксидом железа (III) ($q^{Fe(OH)_3}$, кг) рассчитывается на основе его массы и сорбционной ёмкости по отношению к металлу. Данные по сорбционной ёмкости гидроксида железа (III) представлены в табл. методики.

8. Рассчитывается суммарное количество металла (q_1 , кг), сорбированного ДО:

$$q_1 = q + q^{Fe(OH)_3}, \quad (13)$$

Количество металла, поглощенного свободноплавающей и прикреплённой высшей водной растительностью (ВВР), а также фитопланктоном вычисляется на основе данных по биомассе и содержанию металла в водных растениях и фитопланктоне. В таблицах методики приведено содержание металлов в ВВР как в естественных условиях, так и в условиях интенсивного загрязнения водного объекта соединениями ТМ.

Алгоритм расчёта количества металлов, поступивших из ДО, за счёт комплексобразования с РОВ

1. По таблице методики находится константа скорости процесса (K') при заданной температуре придонного слоя воды;
2. По основному уравнению кинетики рассчитывается концентрация металла на момент времени τ .

$$C_{\tau} = C_0 \cdot e^{K' \tau \frac{S}{V}}, \quad (14)$$

3. По уравнению материального баланса рассчитывается количество металла (q_4 , кг), поступившего из ДО, за счёт комплексобразования с РОВ:

$$q_4 = C_{\tau} \cdot V_3 - C_0 \cdot V, \quad (15)$$

4. Если $pH < 7,5$, то вводится поправка, учитывающая протонизацию лигандов:

$$q_4' = q_4 \cdot \alpha, \quad (16)$$

где q_4' - количество металла, поступившего из ДО, за счёт комплексобразования с РОВ при $pH < 7,5$, кг; α - мольная доля органического лиганда при заданной величине pH .

Количество металлов, поступающих из ДО за счёт процесса молекулярной диффузии, рассчитывается по уравнению Фика.

Глава 6. ПРОГНОЗ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ (II) И КАДМИЯ (II) В БЕЛОЯРСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

В качестве примера использования методики выполнен прогноз содержания меди (II) и кадмия (II) в Белоярском водохранилище.

За исходный створ принят створ в верховьях водохранилища, за контрольный створ – створ перед плотиной. Прогноз содержания металлов в контрольном створе Белоярского водохранилища производился на основе комплексного исследования водохранилища в 1987 году институтом УралНИИВХ. Время пребывания воды в водохранилище (при обеспеченности стока $P = 5\%$) составило 1 год.

Результаты помесячного расчёта количества металлов, сорбированных и десорбированных ДО представлены на рис. 3, 4, которые показывают, что кривые сорбции для меди (II) и кадмия (II) несколько отличаются. Максимум

сорбции меди приходится на май месяц (период половодья), когда в водохранилище наблюдается максимальная скорость течения. Максимум кривой сорбции кадмия приходится на июль месяц, когда наблюдается самая высокая температура в придонных слоях воды. Данный факт объясняется лимитированием процесса сорбции Cu (II) диффузией комплексов меди (II) к поверхности ДО, а сорбция Cd (II) (при низких температурах) скоростью химической реакции, зависящей от температуры.

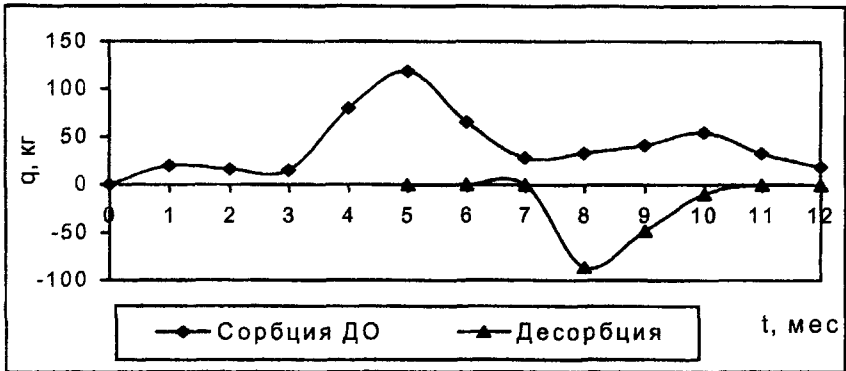


Рис. 3. Динамика самоочищения и вторичного загрязнения воды соединениями меди (II) в Белоярском водохранилище за счёт физико-химических процессов

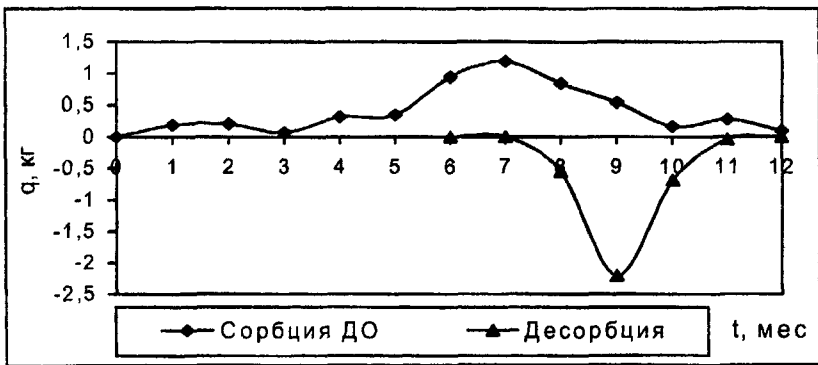


Рис. 4. Динамика самоочищения и вторичного загрязнения воды соединениями кадмия (II) в Белоярском водохранилище за счёт физико-химических процессов

Кривые, отражающие динамику поглощения ТМ высшей водной растительностью (ВВР) и фитопланктоном, а также динамику поступления ТМ в водную толщу при разложении ВВР и фитопланктона представлены на рис 5, 6. Данные, представленные на рисунках показывают, что ведущая роль, как в самоочищении, так и во вторичном загрязнении Белоярского водохранилища соединениями меди (II) и кадмия (II) за счёт биохимических процессов принадлежит фитопланктону.

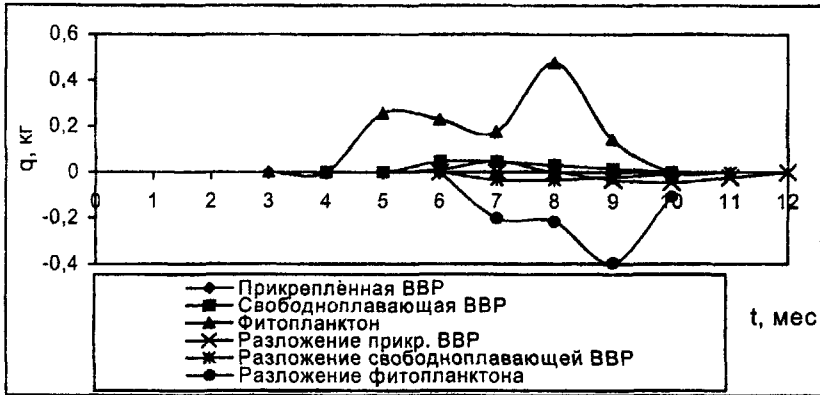


Рис. 5. Динамика самоочищения и вторичного загрязнения воды соединениями кадмия (II) в Белоярском водохранилище за счёт биологических процессов.

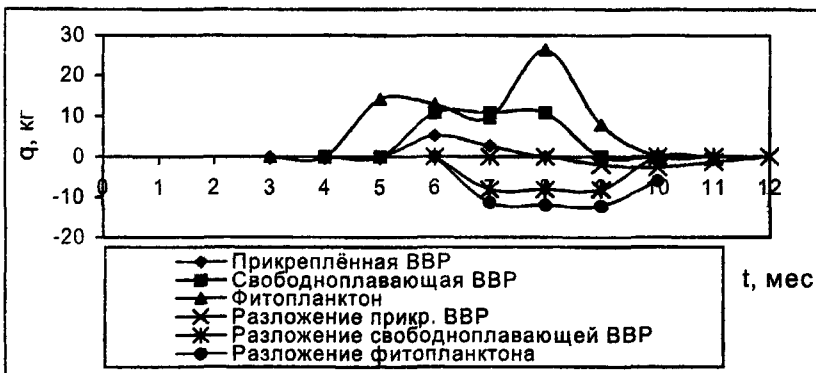


Рис. 6. Динамика самоочищения и вторичного загрязнения воды соединениями меди (II) в Белоярском водохранилище за счёт биологических процессов

Прогнозируемая среднегодовая концентрация меди (II) в контрольном створе Белоярского водохранилища составила $0,0052 \text{ мг/дм}^3$, фактическая среднегодовая концентрация Cu (II) в контрольном створе составила $0,0053 \text{ мг/дм}^3$, т.е. ошибка прогноза составила 2,05 %. Прогнозируемая среднегодовая концентрация Cd (II) в контрольном створе составила $0,426 \text{ мкг/дм}^3$, фактическая - $0,380 \text{ мкг/дм}^3$, т.е. ошибка прогноза составила 12,03 %, что находится в пределах погрешности анализа концентрации металлов в поверхностных водах.

В результате анализа данных, полученных при прогнозе содержания соединений Cu (II) и Cd (II) в Белоярском водохранилище, было установлено:

1. Основная роль в балансе соединений меди (II) и кадмия (II) принадлежит физико-химическим процессам. Их вклад составляет 82,7 % для кадмия и 90,5 % для меди от общего количества аккумулярованных металлов.

2. Наибольший вклад в самоочищение Белоярского водохранилища вносит процесс сорбции ТМ органическим веществом илов (59,3 % – Cu (II) и 70,1 % – Cd (II)).

3. Наибольший вклад во вторичное загрязнение Белоярского водохранилища соединениями Cd (II) вносит процесс десорбции ТМ за счёт комплексообразования последних с РОВ автохтонного происхождения, образующегося в результате разложения фитопланктона и ряски (68,6 %), а во вторичное загрязнение соединениями Cu (II) – процесс десорбции за счёт растворения оксигидрата железа (III) в восстановительных условиях (40,1 %).

Таким образом, для улучшения качества воды в отношении соединений ТМ в Белоярском водохранилище, можно рекомендовать следующие мероприятия:

- ограничить поступление соединений азота и фосфора с рекой Пышмой в Белоярское водохранилище, которые способствуют интенсивному развитию фитопланктона;
- в июле и августе месяцах, когда в придонных слоях воды содержание растворённого кислорода составляет менее $3,5 \text{ мгО/дм}^3$ необходимо провести аэрирование придонных слоёв воды, устранив тем самым, поток ТМ из ДО за счёт растворения оксигидрата железа (III) и соответственно ТМ ранее сорбированных на нём.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена актуальная задача по разработке метода прогноза содержания соединений ТМ в поверхностных водных объектах, что позволяет планировать мероприятия по восстановлению качества воды в водных объектах.

Основные научные и практические результаты исследований заключаются в следующем:

1. В результате исследований сорбции тяжёлых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd) илистыми ДО установлено, что процесс сорбции тяжёлых металлов

органическим веществом илов имеет физическую природу и является полимолекулярным;

2. Определены значения параметров, характеризующих энергетику сорбционного взаимодействия соединений ТМ с илистыми ДО.
3. На основе исследований, выполненных автором, определены кинетические параметры (порядок и константы скорости) сорбции ТМ донными отложениями различного состава (ил, песчаный ил, песок).
4. Установлена зависимость константы скорости сорбции ТМ органическим веществом илов от температуры и гидродинамики потока воды.
5. Исследовано влияние величины рН и содержания растворённых органических веществ на скорость сорбции соединений ТМ органическим веществом илов.
6. Определены значения констант скорости процесса десорбции ТМ из ДО за счёт комплексообразования ТМ с органическими веществами природного (гуматы, цитраты) и антропогенного происхождения (ЭДТА).
7. На основе полученных кинетических закономерностей внутриводоёмных процессов, более ранних результатов исследований автора, а также данных, имеющихся в литературе, разработана и апробирована методика прогноза содержания ТМ в поверхностных водных объектах, позволяющая оценить основные потоки ТМ в данном водном объекте, выделить процессные, приводящие к значительному самоочищению и вторичному загрязнению данного водного объекта, и спланировать мероприятия по улучшению качества воды.

Основные результаты исследований опубликованы в работах:

1. Тараненко Т.Г., Беззапонная О.В. Оценка вторичного загрязнения водотоков и водоёмов соединениями тяжёлых металлов из донных отложений различного состава // Материалы конференции "Чистая вода России – 1999". – Екатеринбург, 1999. – С. 223-224.
2. Тараненко Т.Г., Беззапонная О.В. Марганец в поверхностных водах Урала // Проблемы региональной экологии. Специальный выпуск. – Екатеринбург, 1999. - С. 90-94.
3. Тараненко Т.Г., Беззапонная О.В. Оценка поступления тяжёлых металлов из донных отложений за счёт процесса комплексообразования // Проблемы региональной экологии. Специальный выпуск. – Екатеринбург, 1999. - С. 95 - 103.
4. Попов А.Н., Тараненко Т.Г., Беззапонная О.В. Вторичное загрязнение водоёмов за счёт процесса растворения сульфидов тяжёлых металлов, содержащихся в донных отложениях // Сборник материалов конференции "Акватerra". – Санкт-Петербург, 1999 – С. 113.

5. Попов А.Н., Беззапонная О.В., Тараненко Т.Г. Динамика трансформации соединений тяжёлых металлов в поверхностных водах // Сборник материалов конференции «Акватерра». – Санкт-Петербург, 2000 – С. 140.
6. Оценка динамики трансформации соединений тяжёлых металлов в поверхностных водах: Отчёт о НИР / РосНИИВХ, № гос. регистрации 02.200.1 07927. - Екатеринбург, 2000. – 94 с.
7. Разработка методики оценки самоочищающей способности водных объектов от соединений тяжёлых металлов: Отчёт о НИР / РосНИИВХ, № гос. регистрации 02.200.2 02136, Екатеринбург, 2001. – 119 с.
8. Попов А.Н., Беззапонная О.В., Тараненко Т.Г. Баланс соединений тяжёлых металлов в поверхностных водах. // Материалы конференции “Чистая вода России – 2001”. – Екатеринбург, 2001 - С. 72-73.
9. Беззапонная О.В. Трансформация соединений тяжёлых металлов в поверхностных водах // Материалы научно-практической конференции, посвящённой дню воды “Проблемы водного хозяйства Республики Башкортостан и пути их решения”. – Уфа, 2001 – С. 59.
10. Беззапонная О.В. Экспериментальное изучение динамики сорбции тяжёлых металлов донными отложениями // Сборник материалов конференции «Акватерра». – Санкт-Петербург, 2001. – С. 33.
11. Беззапонная О.В. Самоочищение водных объектов от соединений тяжёлых металлов // Тезисы докладов V международного конгресса «Вода, экология и технология Экватэк – 2002». Москва, 2002. – С. 150.
12. Беззапонная О.В. К вопросу об оценке самоочищающей способности водных объектов от соединений тяжёлых металлов // Водное хозяйство России. – 2002. – Т. 4, №3. – С. 280-288.
13. Беззапонная О.В. Влияние растворённых органических веществ на динамику трансформации соединений металлов в поверхностных водах // Водное хозяйство России. – 2002. – Т.4, №4. – С. 324-334.
14. Bezzaponnau O.V. Kinetic features of basic processes of formation of surface warters chemical composition // Abstracts of the Second International Conference on Ecological Chemistry., October 11-12, 2002., Chisinau, Republic of Moldova Stiinta, 2002. – p.13-14.
15. Беззапонная О.В., Попов А.Н. К вопросу о прогнозе содержания соединений тяжёлых металлов в поверхностных водных объектах // Материалы международной конференции - выставки “Чистая вода России – 2003”. – Екатеринбург, 2003. - С. 170.
16. Попов А.Н., Беззапонная О.В. Исследование трансформации соединений металлов в поверхностных водах // Водные ресурсы. 2004. – № 1. – в печати.

25.00

РНБ Русский фонд

2006-4

12437

22 ЯНВ 2004