

ПРИМЕНЕНИЕ БИОЧАРА ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕДЬЮ

¹Бауэр Т.В., ²Минкина Т.М.

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

Аннотация. Адсорбционным методом исследована возможность применения древесного биочара для детоксикации аллювиальной почвы, загрязненной медью. Показано, что добавление в почву биочара повышает поглощательную способность почвы по отношению к металлу. Анализ результатов проведен с помощью уравнений изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Ключевые слова. медь, сорбент, пористость, поглощение, иммобилизация.

BIOCHAR APPLICATION TO DETOXIFICATION OF FLUVISOLS CONTAMINATED BY COPPER

¹Bauer T.V., ²Minkina T.M.

¹Federal Research Center the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

Abstract. Using the adsorption method, the possibility of using a wood-derived biochar to detoxification Fluvisols contaminated by copper was studied. It is shown that the addition of biochar to increases the adsorption capacity of the soil in relation to metal. The analysis of the results was carried out using the equations of the Langmuir and Freundlich isotherms.

Keywords. copper, sorbent, porosity, absorption, immobilization.

Усиление техногенного прессинга на почву требует детальных исследований поведения загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов. Сорбция является основным процессом, ответственным за поведение тяжелых металлов в почвах, так как подвижность и токсичность металлов напрямую связана с их распределением между твердой и жидкой фазами почвы. На сорбционную способность почв влияют рН и наличие активных адсорбционных центров в различных почвенных компонентах, таких как карбонаты, фосфаты, органическое вещество, силикаты, и (гидр)оксиды [1].

Разработка экологических методов детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами, с использованием сорбентов природного происхождения является перспективным направлением научных исследований. В качестве природных сорбентов, используемых для ремедиации загрязненных почв, активно применяют углеродистые сорбенты [2, 3, 4]. Их внесение оказывает влияние на химические свойства почвы, такие как изменения рН, емкости катионного обмена, содержания элементов питания [5] и, следовательно, эффективность сорбции металлов [6]. Сорбция в микро- и мезопорах и специфическое взаимодействие с поверхностно-функциональными группами (особенно с кислородсодержащими донорными лигандами, такими как карбоксилаты) углеродистых сорбентов играют существенную роль в плодородии почвы [6, 7].

Оценка сорбции поллютантов почвами обычно основывается на лабораторных экспериментах, направленных на количественную оценку коэффициента распределения металла между твердой и жидкой фазами почвы. Для описания сорбционного распределения металлов в почвах предложено несколько моделей (эмпирических / механистических), из которых наиболее часто применяются модели Ленгмюра и Фрейндлиха [8].

В этой связи особый интерес представляет оценка поглощения ионов тяжелых металлов почвой в присутствии высокопористого углеродистого сорбента. Особенно важны исследования, направленные на изучение детоксикации почв, загрязненных медью. Высокая технофильность меди и использование ее в различных отраслях промышленности обуславливают неизбежное загрязнение почв данным металлом.

Исследования были проведены на аллювиальной песчаной почве (слой 0-20 см), отобранной в пойме реки Северский Донец (Каменск-Шахтинский район Ростовской области). Исследуемая почва

характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: pH=7,5; C орг – 0,9%; обменные катионы (Ca²⁺+Mg²⁺) – 6,6 cM(+)/кг; CaCO₃ – 0,1%; содержание физической глины – 2,8%; ила – 1,6%. К почве был добавлен углеродистый сорбент в дозе 2,5_{масс} %, что в пересчете на 20-см-ый пахотный слой почвы соответствует примерно 500 кг/100 м² или 50 т/га.

В качестве сорбента использовался биочар (биоуголь), произведенный пиролизом берёзовой древесины на ретортных установках, ГОСТ 7657-84 [9] марка А, сорт 1 (температура пиролиза 550°C, фракции биоугля 3-5мм). Измерения удельной поверхности на волюметрическом анализаторе «ASAP 2020» по методу низкотемпературной адсорбции азота показали следующие величины: удельная площадь поверхности–540 м²/г; общий объем пор: – 0,81 см³/г; объем микропор (<2нм) - 0,63 см³/г.

К навескам исследуемых образцов, высушенным до воздушно-сухого состояния, массой 5г приливали по 50 мл растворов, содержащих 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 и 1,0 мм·л⁻¹ Cu²⁺ в виде растворов Cu(NO₃)₂. Растворы металла готовили из соли Cu(NO₃)₂·3H₂O квалификации «химически чистые».

Суспензии взбалтывали в течение часа и оставляли на сутки в состоянии покоя, после чего центрифугировали и фильтровали. Содержание металла в фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и поляризационной Зеемановской коррекцией неселективного поглощения МГА-915МД, НПФ ГК "Люмэкс", Санкт-Петербург). Количество металла, поглощенное твердой фазой, находили по разности между добавленной и измеренной в равновесном растворе концентрацией:

$$C_{ад} = \frac{(C_{и}-C_{р}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_{ад} – количество металла, адсорбированное единицей массы сорбента, мм·кг⁻¹;

C_и – исходная концентрация металла в растворе, мм·л⁻¹;

C_р – равновесная концентрация металла в растворе, мм·л⁻¹;

V – объем раствора, см³;

m – воздушно-сухая масса сорбента, г.

По полученным данным строили графическую зависимость в координатах C_р – C_{ад}; где C – равновесная концентрация внесенного металла в растворе, мм·л⁻¹; C_{ад} - удельное содержание металла в фазе сорбента, мм·кг⁻¹.

Значения коэффициентов распределения металла между твердой и жидкой фазами (K_d) и степени сорбции (S) рассчитывали в соответствии с формулами:

$$K_d = \frac{(C_{и}-C_{р}) \cdot V}{C_{р} \cdot m}, \quad (2)$$

$$S = \frac{C_{и}-C_{р}}{C_{и}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_и и C_р – исходная и равновесная концентрация металла в растворе, мм·л⁻¹;

V – объем раствора см³;

m – навеска сорбента, г.

Статистическую обработку результатов производили с использованием программы SigmaPlot 12.5 и Excel при доверительной вероятности 0.95. Каждую точку экспериментальных изотерм находили в трехкратной повторности.

Результаты расчетов величин K_d и степени сорбции S ионов Cu²⁺ аллювиальной почвой в чистом виде и с добавлением биочара представлены в таблице 1. В растворах с исходной концентрацией металла до 0,5 мм·л⁻¹ степень извлечения ионов Cu²⁺ почвой составляет практически 98%. В растворах с начальной концентрацией Cu (II), равной 1,0 мм·л⁻¹, после сорбционного взаимодействия с почвой степень извлечения ионов металла снижается и составляет 96%. В вариантах с добавлением к почве биочара в исследуемом диапазоне концентраций поглощение металла близко к 100% (табл. 1).

На всех исследуемых образцах отмечается значительное уменьшение величины K_d с ростом концентрации Cu в исходном и, соответственно, равновесном растворе, что свидетельствует о том, что доля поглощенного сорбентами металла, а также энергия взаимодействия ионов с расположенными на поверхности сорбентов функциональными группами, определяющими их поглотительную способность, уменьшаются. Уменьшение поглотительной способности можно объяснить наличием нескольких типов сорбционных центров на поверхности почвенных частиц, отличающихся не только величиной сродства, но и селективностью к различным катионам, включая Cu [10]. Следует отметить, что добавление к почве сорбента сильно отражается на величинах коэффициента распределения металла K_d, который в 5-11 раз выше при внесении биочара (табл. 1). Эту разницу можно объяснить, исходя из почвенных фаз и параметров металла, регулирующих адсорбцию. Поглощение Cu контролируется содержанием органического вещества в почвах, даже в минеральных [11]. Внесение в почву высокоуглеродистых сорбентов приводит к повышению органического углерода и, соответственно, сорбционно-активных центров по отношению к металлу. Ион меди (II) проникает в мелкие поры углеродистого сорбента

вследствие небольшого радиуса ($0,8\text{\AA}$) [12] и взаимодействует с электростатическим полем каркаса этого сорбента. Электростатическое притяжение между положительно заряженными ионами Cu^{2+} и отрицательно заряженной поверхностью биочара является преобладающим механизмом иммобилизации меди в почвах [13].

Таблица 1 – Коэффициенты распределения (K_d) и степень сорбции (S) ионов Cu^{2+} аллювиальной почвой в присутствии биочара

Образец	Концентрация металла в исходном растворе, $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$						
	0,05	0,08	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
$K_d, \text{л}\cdot\text{кг}^{-1}$							
Почва	546	724	784	642	506	333	241
Почва+биочар	6240	7263	5253	3181	2622	2276	1714
$S, \%$							
Почва	98,20	98,64	98,74	98,47	98,06	97,09	96,02
Почва+биочар	99,84	99,86	99,81	99,69	99,62	99,56	99,42

Изотермы адсорбции Cu^{2+} отдельно почвой и при добавлении углеродистых сорбентов представлены на рисунке 3.36. Экспериментальные данные аппроксимированы с помощью уравнений Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5):

$$C_{\text{ад}} = C_{\infty} K_L C_p / (1 + K_L C_p), \quad (4)$$

$$C_{\text{ад}} = K_F \cdot C_p^n, \quad (5)$$

где $C_{\text{ад}}$ – концентрация адсорбированных катионов, $\text{мМ}\cdot\text{кг}^{-1}$ почвы; C_{∞} – величина максимальной адсорбции металла; C_p – концентрация металла в равновесном растворе, $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$; K_L и K_F – константы Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно; n – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха. Величина n характеризует степень приближения изотермы к прямой (область Генри). Её можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров – n приближается к 0 по мере возрастания неоднородности и стремится к 1 при увеличении их однородности [14].

Модель Ленгмюра основана на трёх основных предположениях: все адсорбционные места на поверхности сорбента энергетически равноценны; сорбция происходит на отдельных местах и взаимодействие между сорбированными ионами отсутствует; сорбция имеет монослойный характер и максимум её достигается при полном заполнении монослоя. В модели Фрейндлиха допускается, что в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и прочность связи уменьшается с увеличением степени заполнения [15]. Изотерма Фрейндлиха, в отличие от уравнения Ленгмюра, не позволяет определить предельное значение адсорбции металла при насыщении. Изотермы адсорбции Cu^{2+} исследуемыми образцами имеет зону линейности при малых концентрациях металла в растворе и зону, стремящуюся к насыщению – при больших (рис. 1). Следует отметить, что поглощение металла при добавлении к почве биочара протекает значительно интенсивнее, чем отдельно почвой (рис. 1).

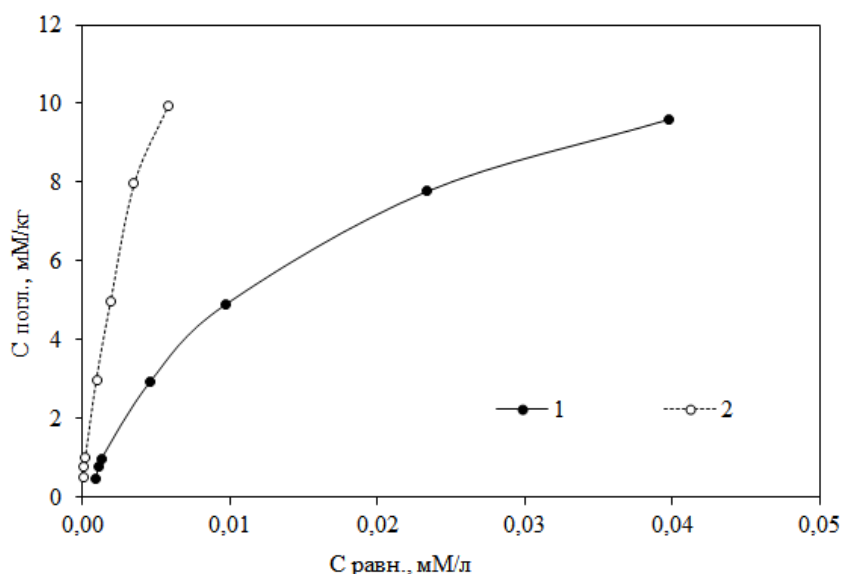


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} исходной аллювиальной почвой (1) и аллювиальной почвой с добавлением биочара (2)

В таблице 2 приведены основные параметры адсорбции металла исследуемыми образцами. Из значений коэффициентов детерминации ($R^2=0,99$) видно, что полученные экспериментальные данные по адсорбции Cu (II) наилучшим образом описываются моделью Ленгмюра. Качество аппроксимации экспериментальных изотерм уравнению Фрейндлиха характеризуется коэффициентами R^2 , которые колеблются в интервале от 0,90 до 0,97.

Константа адсорбционного равновесия K_L характеризует степень сродства адсорбата к адсорбенту и является мерой адсорбционной активности сорбента. Чем больше величина K_L , тем сильнее взаимодействие адсорбат-адсорбент, тем лучше поглощение ионов металла из раствора. Величины констант (K_L) для адсорбции катионов металла исходной почвой в 3,8 раза ниже, чем при добавлении биочара (табл. 2).

Величины максимальной адсорбции (C_∞) Cu^{2+} почвой, рассчитанные по уравнению (4), также выше при добавлении биочара. При этом различия C_∞ металла на исследуемых образцах не существенны по сравнению с различиями величин K_L .

Таблица 2 – Параметры адсорбции ионов Cu^{2+} исследуемыми образцами

Образец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	C_∞ , $\text{мМ}\cdot\text{кг}^{-1}$	K_L , $\text{л}\cdot\text{мМ}^{-1}$	R^2	K_ϕ , $\text{кг}\cdot\text{л}^{-1}$	n	R^2
Почва	$13,8\pm 0,3$	$57,1\pm 3,0$	0,99	$66,7\pm 12,60$	$0,6\pm 0,05$	0,98
Почва+биочар	$17,9\pm 1,7$	$218,2\pm 36,9$	0,99	$283,2\pm 56,5$	$0,6\pm 0,04$	0,99

Рассчитанные параметры по уравнению Фрейндлиха демонстрируют закономерности, близкие к установленным для параметров адсорбции, рассчитанных по уравнению (4). Добавление биочара приводит к повышению прочности связи Cu с почвой: величина K_ϕ увеличивается в 4,2 раза (табл. 2).

Таким образом, добавление в почву древесного биочара повышает сорбционную способность аллювиальной почвы по отношению к ионам Cu^{2+} . Улучшение сорбционных характеристик происходит за счёт увеличения поверхности (физическая сорбция, связанная с высокой пористостью углеродистого сорбента).

Список использованных источников

1. Sipos P., Németh T., Kis V., Mohai, I. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases // Geoderma. – 2008. – Vol. 73. – P. 461-469.
2. Bashir S., Shaaban M., Mehmood S., Zhu J., Fu Q., Hu H. Efficiency of C3 and C4 plant derived-biochar for Cd mobility, nutrient cycling and microbial biomass in contaminated soil // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. –2018. – Vol. 100. – P. 834-838.
3. Lahori A.H., Guo Z., Zhang Z., Li R., Mahar A., Awasthi M.K., Shen F., Sial T.A., Kumbhar F., Wang P., Jiang S. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: prospects and challenges // Pedosphere. – 2017. – Vol. 27. – P. 991-1014.
4. Meng J., Tao M. M., Wang L., Liu X. M., Xu J. M. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 633. – P. 300-307.
5. Gundale M.J., DeLuca T.H. Charcoal effects on soil solution chemistry and growth of Koeleria macrantha in the ponderosa pine/Douglas-fir ecosystem // Biology and Fertility of Soils. – 2007. – Vol. 43. – P. 303-311.
6. Uchimiya M., Wartelle L.H., Lima I.M., Klasson K.T. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2010. – Vol. 58. – P. 12350-12356.
7. Batool S., Idrees M., Hussain Q., Kong J. Adsorption of copper (II) by using derived-farmyard and poultry manure biochars: efficiency and mechanism // Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 689. – P. 190-198.
8. Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthe's V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurements // Applied Geochemistry. – 2007. – Vol. 22. – P. 249-275.
9. ГОСТ 7657-84 Уголь древесный. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартов, 1976. – 7 с.
10. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. – Пушкино: Изд-во ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. – 166 с.
11. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Поглощение меди черноземными почвами и почвообразующими породами юга России // Геохимия. – 2018. – № 3. – С. 280-289.
12. Алимарин И.П., Ушакова Н.Н. Справочное пособие по аналитической химии. – М.: МГУ, 1977. – 104 с.

13. Uchimiya M., Wartelle L. H., Klasson T., Fortier C. A., Lima I. M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59. – P. 2501-2510.
14. Соколова Т.А. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2009. – 172с.
15. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-34-60041 и 19-29-05265.