

УДК 631.413

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНА КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРА СОЛОНЦОВОЙ ПОЧВОЙ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНОЙ ИНДИКАЦИИ

А. Н. НИКОЛАЕНКО, А. С. ПЕЛЬЦЕР

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Данные об ионном обмене между катионами почвенного раствора и почвенным поглощающим комплексом (ППК) представляют определенный практический интерес. Состав ППК обуславливает водно-физические и агрохимические свойства почв. При содержании иона натрия в ППК более 10 % от емкости поглощения почвы обладают свойствами солонцов: они плохо проводят влагу, набухают при контакте с водой и становятся малопродуктивными для сельскохозяйственного использования. Один из способов мелиорации солонцов — промывка их растворами, содержащими катион кальция. Кальций способствует оструктуриванию почв и улучшению их водно-физических свойств.

Математическое описание динамики ионообменных процессов в почвогрунтах основывается на совместном решении уравнений конвективной диффузии ионов в почвенном растворе, уравнений кинетики сорбционных процессов и изотерм ионообменной сорбции между ионами почвенного раствора и ППК [3, 4]. Уравнение конвективной диффузии для i -го иона имеет вид

$$\mu \frac{dc_i}{dt} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - v \frac{dc_i}{dx} - \beta_i (c_i - c_{ip}); \quad i = 1, \dots, n; \quad (1)$$

уравнение кинетики сорбции, если предположить внешнедиффузионный механизм обмена [1], —

$$e \frac{dN_i}{dt} = \beta_i (c_i - c_{ip}); \quad i = 1, \dots, n; \quad (2)$$

изотерма ионообменной сорбции Б. П. Никольского [5] —

$$\frac{1}{Z_i} \frac{1}{N_i} \frac{1}{N_I} = K_{iI} \frac{1}{Z_i} \frac{1}{c_{ip}} / c_{Ip}; \quad i \neq I; \quad i, I = 1, \dots, n. \quad (3)$$

В системе уравнений (1), (2) и (3) используются следующие обозначения: μ — пористость (при полном влагонасыщении равна объемной влажности почв); c_i — концентрация i -го катиона в поровом растворе, мг·экв/л; t — время, сут; D_i — коэффициент диффузии и квазидиффузии, м²/сут;

x — пространственная координата, м; v — скорость фильтрации раствора, м/сут; β_i — коэффициент скорости ионообменной сорбции, 1/сут; c_p — концентрация равновесия, мг·экв/л; N_i — содержание иона в ППК, мг·экв на 100 г; Z_i, Z_I — заряды катионов i и I ; n — число катионов в почвенном растворе; ϵ — коэффициент перехода от концентрации иона в ППК к концентрации иона в поровом растворе ($\epsilon = 10 d$, где d — объемная плотность почвы, г/см³). Систему уравнений (1), (2) и (3) можно решать численным методом с использованием ЭВМ. Сопоставление расчета с экспериментальными результатами обмена катионов натрия и кальция для черноземной почвы приведено в работе [2]. Теории динамики сорбции и хроматографии посвящены работы В. В. Рачинского [6].

Целью настоящей работы является исследование кинетики ионообменной сорбции катиона кальция в солонцовой почве и количественная оценка коэффициента скорости ионообменной сорбции β кальция.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для опыта была взята солонцовая почва (горизонт 15—30 см) со следующими химическими характеристиками (водная вытяжка, мг·экв на 100 г почвы): почва —

$\text{Na}^+ - 8,0; \text{Ca}^{2+} - 0,5; \text{Mg}^{2+} - 0,5; \text{Cl}^- - 4,85; \text{SO}_4^{2-} - 3,25; \text{HCO}_3^- - 0,75;$

ППК — $\text{Na}^+ - 8,8; \text{K}^+ - 0,4; \text{Ca}^{2+} - 6,2; \text{Mg}^{2+} - 8,2.$

Образцы почвы помещали в стеклянные колонки с пластмассовыми платформами в нижней части. Их покрывали бумажным фильтром. В колонках были проделаны отверстия так, чтобы нижний край последних совпадал с поверхностью платформ. Отверстия колонок заклеивали тонкой полиэтиленовой пленкой, позволяющей

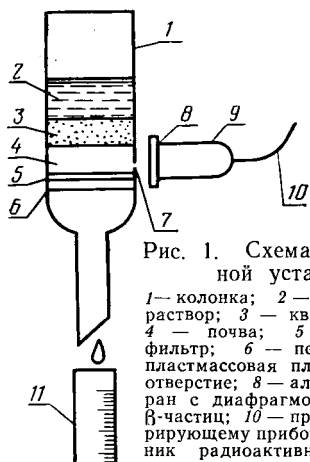


Рис. 1. Схема измерительной установки.

1 — колонка; 2 — радиоактивный раствор; 3 — кварцевый песок; 4 — почва; 5 — бумажный фильтр; 6 — перфорированная пластмассовая платформа; 7 — отверстие; 8 — алюминиевый экран с диафрагмой; 9 — счетчик β-частиц; 10 — провод к регистрирующему прибору; 11 — приемник радиоактивного раствора.

регистривать мягкое бета-излучение ^{45}Ca торцовым счетчиком частиц Т-25-БФЛ, стоящим вплотную к отверстию. Торцовая поверхность счетчика была защищена металлическим экраном с диафрагмой толщиной 0,5 см. Слой почвы в колонках — 0,5 см, объемная масса — 1 г/см^3 , пористость — 50%. Схема измерительной установки приведена на рис. 1.

Почву в колонках заливали раствором $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$, содержащим ^{45}Ca . Концентрация носителя — 30 и 60 мг·экв/л. Скорость фильтрации радиоактивного раствора варьировала от опыта к опыту, но в пределах одного опыта была приблизительно постоянной. При фильтрации раствора через колонку с почвой снимались выходные кривые для иона кальция и кинетические кривые сорбции этого иона тонким слоем почвы. Для получения выходных кривых в фиксированные моменты времени из вытекающего раствора отбирали пробы по 0,2 мл и помещали в стеклянные вials, содержащие жидкий сцинтиллятор. Активность проб анализировалась на установке «Марк-2». Сравнивая полученные скорости счета с известной концентрацией носителя, мы рассчитали абсолютные значения концентрации раствора и построили выходные кривые для иона кальция (рис. 2).

Для получения кинетических кривых сорбции кальция почвой в разные моменты времени измеряли на установке РПС-2-ОЗТ суммарную скорость счета частиц, излучаемых почвой и радиоактивным раствором, находящимся в поровом пространстве. Время каждого измерения 5 мин. Таким образом, суммарная скорость счета $N_c = N_n + N_p + N_\phi$, где N_n , N_p — скорости счета соответственно для почвы и раствора, N_ϕ — скорость счета, обусловленная радиационным фоном. В процессе фильтрации раствора через почву значение N_c возрастало за счет сорбции ^{45}Ca почвой. Для определения скорости счета, обусловленной сорбцией ^{45}Ca почвой, из N_c в некоторый момент времени t_n подачу радиоактивного раствора прекращали, и межпоровый раствор вытеснялся этиловым спиртом. После этого измеряли скорость счета без радиоактивного раствора N'_c , соответствующую моменту времени t_n .

Разница значений N_c и N'_c и есть скорость счета, обусловленная радиоактивным раствором межпорового пространства, т. е. N_p . Значение последней принималось постоянным в течение всего процесса. Таким образом, N_n может быть вычислена по формуле $N_n = N_c - N_p - N_\phi$. Значения N_c и N_p устанавливаются непосредственно, $N_\phi \approx 0,7$ имп/с.

Переход от относительных измерений скорости счета $N_n(t)$ к определению зависимости поглощения почвой иона кальция от времени $N(t)$ производили следующим образом. Радиоактивный раствор, профильтрованный через почву, собирали в мерный цилиндр и измеряли его объем v_1 . К этому раствору прибавляли объем, вытесненный спиртом, — v_2 . Фильтраты перемешивали. Из смешанного раствора отбирали 2—3 пробы и после измерения скорости счета на установке «Марк-2» устанавливали концентрацию иона кальция в этом растворе Δc . Тогда для момента времени окончания опыта t_n можно записать следующее балансовое уравнение

$$Q = [c_{\text{исх}} v_1 - \Delta c (v_1 + v_2)] / 1000, \quad (4)$$

где $c_{\text{исх}}$ — концентрация исходного раствора для иона кальция, мг·экв/л; Q — количество иона кальция, поглощенного почвой к моменту времени t_n , мг·экв. Если масса почвы в колонке равна m , то концентрация иона кальция в ППК $N(t_n) = 100 \cdot Q / m$. Этому значению концентрации иона в ППК соответствует скорость счета $N_n(t_n)$, определенная торцовым счетчиком. Строится кривая $N_n(t)$ и пересчитывается в значения концентрации сорбированного иона почвой $N(t)$. На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции иона кальция почвой, построенные по экспериментальным точкам, при различных скоростях фильтрации и исходных концентрациях иона кальция в используемых растворах.

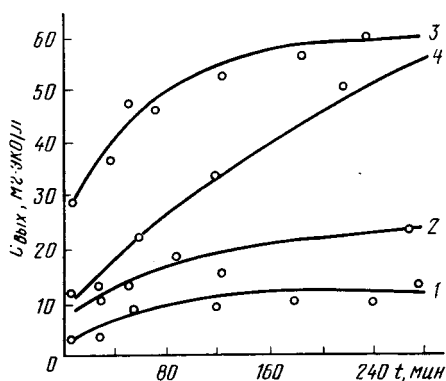


Рис. 2. Выходные кривые сорбции иона кальция солончовой почвой для различных значений концентраций иона кальция в подаваемом растворе $c_{\text{исх}}$ и различных скоростях фильтрации.

1 — $c_{\text{исх}} = 30$ мг·экв/л; $v_\phi = 0,28$ м/сут; 2 — $c_{\text{исх}} = 30$ мг·экв/л, $v_\phi = 0,52$ м/сут; 3 — $c_{\text{исх}} = 60$ мг·экв/л, $v_\phi = 1,45$ м/сут; 4 — $c_{\text{исх}} = 60$ мг·экв/л, $v_\phi = 0,60$ м/сут.

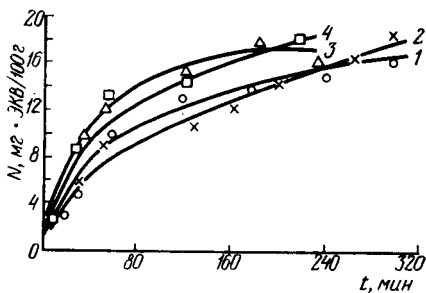


Рис. 3. Кинетика сорбции иона кальция солонцевой почвой для различных значений его концентраций в подаваемом растворе $c_{исх}$ и различных скоростях фильтрации.

1 — $c_{исх}=30$ мг·экв/л, $v_{\phi}=0,28$ м/сут;
 2 — $c_{исх}=30$ мг·экв/л, $v_{\phi}=0,52$ м/сут; 3 —
 $c_{исх}=60$ мг·экв/л, $v_{\phi}=1,45$ м/сут; 4 —
 $c_{исх}=60$ мг·экв/л, $v_{\phi}=0,60$ м/сут.

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ СКОРОСТИ СОРБЦИИ ИОНА КАЛЬЦИЯ ПОЧВОЙ

Применяемый метод «тонкого слоя» почвы позволяет упростить уравнение (1), пренебрегая в нем конвективно-диффузионным членом

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x}.$$

В этом случае кинетика сорбции относительно концентрации иона в растворе может быть описана уравнением

$$-\mu \frac{dc}{dt} = \beta \cdot (c - c_p), \quad (5)$$

где c — концентрация иона кальция в поровом растворе образца почвы, принимаемая равной среднему арифметическому значению концентрации иона в исходном растворе $c_{исх}$ и выходной концентрации $c_{вых}$. Чем тоньше слой почвы, тем меньшую погрешность мы допускаем, пренебрегая конвективно-диффузионным членом при описании сорбционных процессов уравнением (5). За равновесную концентрацию c_p в поровом растворе можно принять в первом при-

ближении выходную концентрацию иона $c_{вых}$.

Принтегрируем уравнение (5) в соответствующих временных и концентрационных пределах и, рассматривая c_p как параметр, получим

$$-\mu \ln \frac{c_2 - c_p}{c_1 - c_p} = \beta (t_2 - t_1). \quad (6)$$

Из (6) коэффициент скорости сорбции

$$\beta = -\mu \ln \frac{c_{i+1} - c_p}{c_i - c_p}. \quad (7)$$

По формуле (7) были рассчитаны значения β для временных интервалов $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i = 20$ мин = 0,0139 сут каждой из выходных кривых концентрации по иону кальция (рис. 2). Так, при концентрации иона кальция 30 мг·экв/л и средних скоростях фильтрации 0,28 и 0,52 м/сут значение β равнялось соответственно 1,5 и 3,1 сут⁻¹ при концентрации 60 мг·экв/л и скоростях 0,60 и 1,45—4,4 и 9,8 сут⁻¹.

Из приведенных данных следует, что β приблизительно линейно зависит от скорости фильтрации раствора в пределах рассмотренных концентраций (рис. 4). Полученные значения β могут быть использованы для расчета солепереноса в солонцевой почве с учетом неравновесности ионообменных процессов.

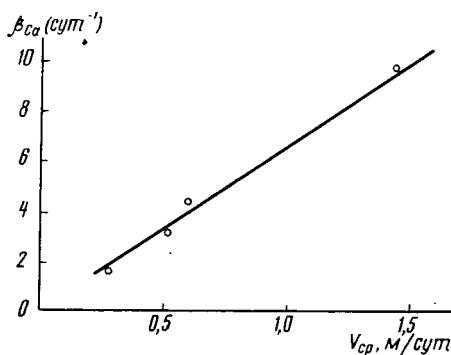


Рис. 4. Зависимость коэффициента скорости ионообменной сорбции кальция β от скорости фильтрации раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. — 2. Кавокин А. А., Николаенко А. Н. Кинетика катионного обмена. — В кн.: Теоретич. основы процессов засоления — рассоления почв. Алма-Ата: Наука, 1981. — 3. Кавокин А. А., Николаенко А. Н. О численном расчете некоторых физико-химических процессов в водонасыщенных почвогрунтах. — В кн.: Генезис и мелиорация засоленных почв Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1979. — 4. Николаен-

ко А. Н. К вопросу математического описания обменной сорбции в почвогрунтах. — В кн.: Генезис и мелиорация засоленных почв Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1979. — 5. Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена между твердой фазой и раствором. — Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 10. — 6. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.

Статья поступила 6 сентября 1982 г.

SUMMARY

In a model experiment the ion exchange of labelled calcium was studied in a column with soil. Calcium concentration was determined through the change of counting rate of the label in a liquid scintillator on the counter "Mark-2". Based on the results of experiment, calcium sorption velocity coefficient was calculated. The value of this coefficient results to approximately linearly depend on filtration velocity of the solution within the range of concentrations studied. Taking into consideration the nonequilibrium of ion exchange processes, this coefficient can be used for the calculation of saltflow in the soils mentioned.