

SORPCJA AZOTANÓW (V) NA SKAŁACH PRZYWĘGLOWYCH
TOWARZYSZĄCYCH POKŁADOM WĘGLA KAMIENNEGO W
BOGDANCE

Z. Stępniewska^{1,2}, J. Gliński¹, A. Ostrowska¹

¹Katolicki Uniwersytet Lubelski, Al. Kraśnicka 102, 20-718 Lublin

²Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27.

Streszczenie. Celem pracy było zbadanie sorpcji azotanów (V) na skałach przywęglowych pochodzących z kopalni Bogdanka, pod kątem wykorzystania tych skał jako naturalnych barier w środowisku o podwyższonej zawartości azotanów(V). Badania polegały na określeniu wielkości sorpcji oraz ocenie tych procesów w zależności od stanu rozdrobnienia materiału i pH roztworów.

Słowa kluczowe: azotany (V), desorpcja, sorpcja.

WSTĘP

Azotany (V) to związki rozpowszechnione w przyrodzie, jedne z najważniejszych składników w mineralnym żywieniu roślin. Wzrost zainteresowania azotanami (V) wynika z możliwości ich redukcji do azotanów (III), które są toksyczne dla organizmów żywych. W ostatnich latach obserwuje się podwyższoną zawartość azotanów (V) w środowisku. Ponieważ gleba posiada ograniczone zdolności do sorbowania jonów $N-NO_3^-$, więc nie pobrane przez rośliny azotany (V) są szybko wypłukiwane i dostają się do wód gruntowych, powierzchniowych i do wody pitnej. Wskutek elucji azotanów (V) gleba traci substancje pokarmowe, a w wodach wzrasta poziom tych zanieczyszczeń. Powstaje zatem problem utrzymania azotanów (V) w strefie korzeniowej roślin, a równocześnie ograniczenia ich zawartości w innych elementach składowych środowiska. Poszukuje się różnych materiałów, które byłyby zdolne do sorpcji azotanów (V). Szczególnie cenne są sorbenty naturalne, gdyż nie wymagają one dodatkowych kosztów w przygotowaniu. Substancje te dodane do gleby, rozwiązywałyby pro-

blem ucieczki jonów N-NO_3^- oraz mogłyby być stosowane jako filtry i ekrany w oczyszczaniu wody. Znalezienie odpowiednich materiałów jest trudne, gdyż azotany (V) są sorbowane przez formy mineralne w bardzo ograniczonym zakresie. Jednak z uwagi na znaczenie problemu wzrostu azotanów (V) w środowisku, podejmowane są próby znalezienia sorbentów dla jonów N-NO_3^- .

MATERIAŁY I METODY

Materiał wykorzystany do badań został pobrany z hałd kopalni Bogdanka zlokalizowanej w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. Surowce pobrano w różnym czasie i z różnych miejsc, dlatego też potraktowano je jako osobne obiekty i oznaczono jako P1, P2 i P3. Badane skały przywęglowe scharakteryzowano pod względem składu chemicznego (Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K, TiO_2 , Fe_2O_3). Analiza została przeprowadzona na Wydziale Budownictwa i Ochrony Środowiska Politechniki Lubelskiej, metodą Rentgenografii Fluorescencyjnej XRF.

Techniki pomiarowe sorpcji

Sorpcję azotanów (V) przeprowadzono na trzech rodzajach skał przywęglowych (P1, P2, P3) przy dwóch rozdrobnieniach (1,0-0,4 mm) i (< 0,4 mm). Do przygotowanych 5 gramowych naważek dodawano po 25 ml wodnych roztworów azotanów (V) o stężeniu 0, 5, 10, 20, 30, 50 i 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (roztwory zostały przygotowane z KNO_3 cz.d.a.). Odczyn roztworów nie był zmieniany, lecz ustalał się w wyniku kontaktu roztworów z badanymi materiałami. Przygotowane w ten sposób próbki, po zamieszaniu, były pozostawione na 24 godz. Po upływie tego czasu oddzielono roztwór od osadu poprzez sączenie.

W roztworach równowagowych określono pH i oznaczono, wykorzystując analizator FIAstar 5010 (firmy Tecator), niezasorbowaną ilość azotanów (V). Analizator oznacza sumę azotanów (III) i azotanów (V) po uprzedniej redukcji azotanów (V) do azotanów (III) przy użyciu kolumny wypełnionej metalicznym kadmem w postaci granulatu.

Z różnicy między stężeniem jonów w roztworach zadanych, a stężeniem jonów w roztworach równowagowych, wyliczono tę ilość jonów N-NO_3^- , która została zatrzymana przez cząstki fazy stałej. Badanie sorpcji wykonano w 4 powtórzeniach dla materiału P2 (obie frakcje) i P1, frakcja (1,0 – 0,4mm) oraz 3 powtórzeniach dla materiału P3 (obie frakcje) i P1, frakcja (< 0,4 mm).

Sorpcja powtórzona

Po odsączeniu od badanego materiału roztworu azotanów (V) (z II zadania), wszystkie próbki zalano ponownie 25 ml roztworu o stężeniu $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Próbki zamieszano i pozostawiono na 24 godz.

Po upływie tego czasu oddzielono roztwór od osadu. Ilość jonów N-NO_3^- które uległy zasorbowaniu, wyznaczono w taki sam sposób jak przedstawiono poprzednio. Sorpcję powtórzoną przeprowadzono na materiale P3.

Desorpcja

Zasorbowane przez materiał P3 (II powtórzenie) jony N-NO_3^- poddano desorpcji. Próbki minerałów ilastych z zasorbowanymi azotanami (V) oddzielono od roztworu. Osad przemyto 50 ml wody destylowanej. Następnie dodano 25 ml wody destylowanej i po zamieszaniu pozostawiono na 24 godz. Po upływie tego czasu oznaczono uwolnione jony N-NO_3^- .

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Skład chemiczny

Tabela 1. Skład chemiczny skał przywęglowych kopalni Bogdanka, wyrażony w [%]

Table 1. Chemical composition of rock spoils (from the coalmine Bogdanka), [%]

	P1	P2	P3
Al_2O_3	16,40	21,11	19,70
SiO_2	54,30	45,85	44,51
P_2O_5	1,25	1,59	1,54
SO_3	0,39	9,06	9,28
K	5,35	5,75	6,45
TiO_2	2,75	4,98	5,00
Fe_2O_3	19,37	11,41	12,98
	Cu	Cu	
	Pb ślady	Pb ślady	
	Ca	Zn	
		Ca	

Głównym składnikiem badanych skał przywęglowych jest SiO_2 , który stanowi około 50%. Materiał P1 zawiera go 54,30%, a P2 i P3 odpowiednio 45,85 i 44,51%. W porównaniu do gleb mineralnych naszego kraju jest to bardzo niska zawartość krzemionki. Piaski luźne zawierają często ponad 95% SiO_2 , a gliny ciężkie około 70% SiO_2 [6].

W oparciu o liczby graniczne Priansznikowa używane jako kryterium zasobności w fosfor w stosunku do gleb, badane skały płonne można uważać za bardzo zasobne w P_2O_5 [3]. W materiale P1 występuje 1,25% (P_2O_5), zaś w P2 i P3 ilość fosforu jest zbliżona i wynosi odpowiednio (1,59% i 1,54%). Badane skały mogłyby więc wzbogacać w fosfor ubogie gleby wytworzone z piasków.

Udział potasu (K) we wszystkich materiałach osiąga również podobne wartości i stanowi ponad 5%. Najwięcej zawiera go materiał P3 (6,45%).

Duże zróżnicowanie wykazuje natomiast zawartość siarki. Materiał P1 zawiera 0,39% zaś P2 i P3 odpowiednio 9,06 i 9,28% SO_3 . Duża zawartość SO_3 w przypadku materiałów P2 i P3 mogła wpłynąć na zmianę pH roztworów, które były do nich dodawane, przy badaniu sorpcji azotanów (V), zaś w przypadku materiału P1 mała zawartość SO_3 mogła to pH podwyższać.

Szczególnie wysoka jest zawartość występującego w badanych skałach tytanu (TiO_2), która wynosi 2,75% dla P1 i aż 4,98% i 5,00% dla P2 i P3.

Natomiast pierwiastki takie jak Cu, Pb, Zn, Ca występują w ilościach śladowych.

Zawartość tlenków glinu i żelaza kształtuje się następująco:

- najmniej Al_2O_3 (16,40%) zawiera materiał P1, przy równoczesnej największej zawartości Fe_2O_3 (19,37%).
- P2 i P3 posiadają zbliżone ilości tych tlenków (odpowiednio 21,11 i 19,70% Al_2O_3 i 11,41 i 12,98% Fe_2O_3) Dla każdego z badanych materiałów obliczono współczynnik K określający stosunek zawartości procentowej tlenków kwaśnych do zasadowych.

$$k = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Wynosi on odpowiednio dla: P1; K= 1,52

P2; K= 1,41

P3; K= 1,36

Im większa jest zawartość SiO_2 , a mniejsza R_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), tym wyższy jest ładunek elektryczny, a więc większa pojemność sorpcyjna względem kationów, i odwrotnie: im niższy jest stosunek ilościowy SiO_2 do R_2O_3 , tym więcej w składzie koloidów tlenków metali i tym większa sorpcja anionów. Przy stosunku SiO_2 do $\text{R}_2\text{O}_3 = 2$ sorpcja anionów i kationów jest średnia [5].

Współczynnik K dla każdego z badanych materiałów jest znacznie mniejszy od 2, co wskazuje na większe zdolności sorpcyjne tych skał w stosunku do anionów niż do kationów.

Sorpcja jonów N-NO_3^-

Każdy z badanych materiałów sorbuje azotany (V) w ilościach zależnych przede wszystkim od ich stężenia w roztworze, natomiast nie zauważa się wpływu na sorpcję stopnia rozdrobnienia materiału. Azotany (V) są bowiem sorbowane w podobny sposób zarówno przy frakcji (1,0-0,4 mm) jak i przy frakcji (< 0,4 mm), (Rys. 1-4).

Dla materiału P1 (Rys.1-2) w zakresie stężeń początkowych (5-10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) sorpcja jest praktycznie nie do uchwycenia. Przy stężeniu 20 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ sorbuje się średnio 3.3% (18,6 mg) $\text{N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ we frakcji (1,0-0,4 mm) i 2.7% (10,6 mg) $\text{N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$, we frakcji (< 0,4 mm) po czym w miarę wzrostu stężenia jonów procent sorpcji znacznie wzrasta. Maksymalnie zatrzymywanych jest do 30% jonów N-NO_3^- .

Materiały P2 i P3 (Rys.3-4) sorbują już przy najniższych stężeniach azotanów (V) i procentowo sorpcja jest tu najwyższa. Maksymalnie materiały te zatrzymały (194 mg $\text{N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) – materiał P2, frakcja (< 0,4 mm), przy stężeniu 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co stanowiło 9.1 % wprowadzonych azotanów (V).

Spośród badanych materiałów najwyższą sorpcję wykazał materiał P1, który maksymalnie zatrzymał 472 mg $\text{N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ we frakcji (1,0 – 0,4 mm) przy stężeniu 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jest to prawie dwukrotnie więcej w porównaniu z maksymalną sorpcją materiału P2 i P3.

Sorpcja powtórzona

Materiał P3 zalany powtórnie roztworem azotanów (V) o stężeniu 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ sorbował w całym zakresie stężeń (pierwsze zalanie 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), przy czym dla próbek, które były uprzednio traktowane roztworem

o najmniejszym stężeniu, sorpcja powtórzona była najwyższa, a w miarę wzrostu stężenia (przy pierwszym zadaniu) wartości sorpcji powtórzonej malały (Rys.5). Łącznie przy obu powtórzeniach zasorboowało się średnio $388,6 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ we frakcji (1,0 – 0,4 mm) i $340 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ we frakcji (<0,4 mm).

Desorpcja

Na podstawie wyników badań desorpcji można stwierdzić, że azotany (V) wiążą się z badanymi skałami przywęglowymi dość słabo. W przypadku materiału P2 (rys. 6) desorpcji uległo 29,0 - 66,3%, zaś z materiału P3 desorbowało się 39,2 – 96,7%. Ilość trwale związanych azotanów (V) wynosiła od $0,6 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ (P3, frakcja (<0,4)), do $71,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ (P2, frakcja (<0,4 mm)).

Wpływ pH na sorpcję

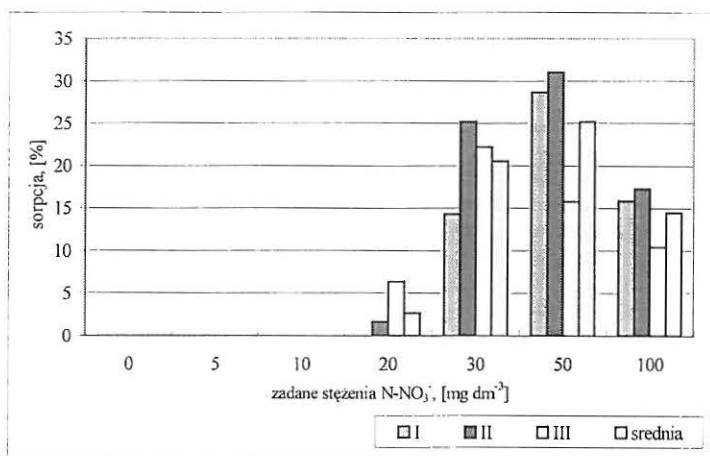
Tabela 2. Odczyn (pH) badanych materiałów

Table 2. pH of studied material

Material	pH				Średnia
P1 (1.0-0.4mm)	7,30	7,73	6,06	6,38	6,86
P1 (<0.4mm)	7,62	8,12	6,91	-	7,55
P2 (1.0-0.4 m)	4,13	4,39	3,81	3,99	4,08
P2 (<0.4 mm)	4,43	4,31	4,11	4,33	4,29
P3 (1.0-0.4mm)	4,38	4,24	4,07	-	4,23
P3 (<0.4 mm)	4,97	5,34	4,52	-	4,94

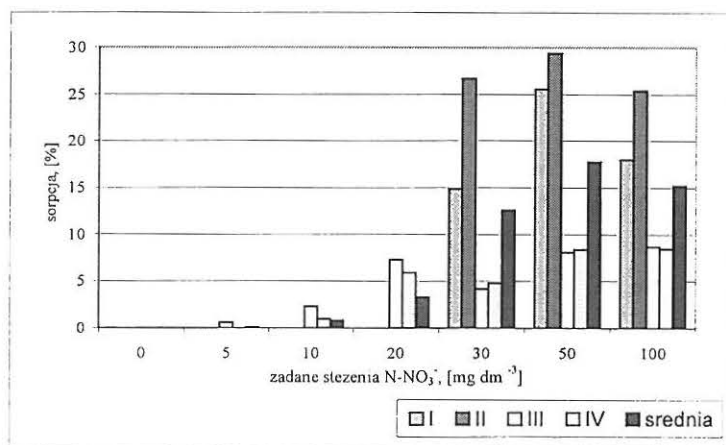
Materiał P1 wykazał pH średnie = 6,86 we frakcji (1,0 – 0,4 mm), i pH = 7,55 we frakcji (<0,4 mm), a więc prawie o trzy jednostki wyższe, niż średnie pH materiału P2 i P3 (odpowiednio 4,08 i 4,23 we frakcji (1,0 – 0,4 mm) i 4,29 i 4,94 we frakcji (<0,4 mm)). Można przypuszczać że takie wartości odczynu roztworów poszczególnych materiałów miały wpływ na przebieg sorpcji (materiał P1 zatrzymał prawie dwukrotnie więcej jonów N-NO_3^- niż materiały P2 i P3).

Dla pojedynczych prób zarówno w P2 jak i w P3 nie obserwuje się związku pomiędzy ilością zasorbowanych azotanów (V) a zmianami pH. Zależność tę można jednak zauważyć w przypadku materiału P1, gdzie w miarę wzrostu pH ku bardziej zasadowemu, zwiększa się też sorpcja azotanów (V). Prawidłowość tę stwierdzono przy stężeniach powyżej 20 mg-dm^{-3} . w przypadku obu badanych frakcji.



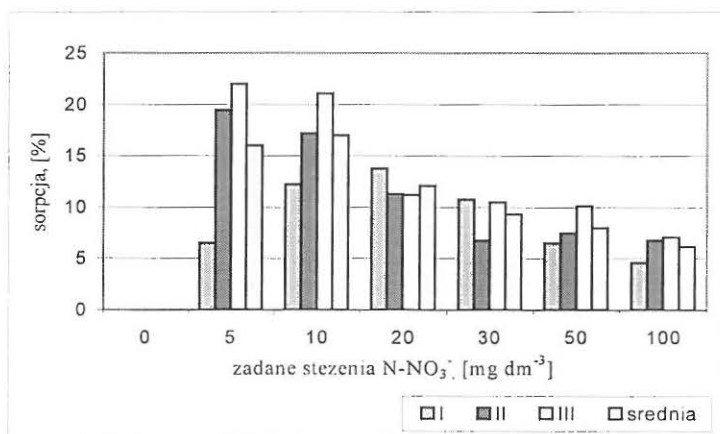
Rys. 1. Sorpcja $N-NO_3^-$ na skałach przywęglowych P1, frakcja (1.0-0.4 mm), przy różnych dawkach zadanego $N-NO_3^-$.

Fig. 1. Nitrates sorption on rock spoils P1 (1.0-0.4 mm fraction), at different concentration of nitrates solutions.



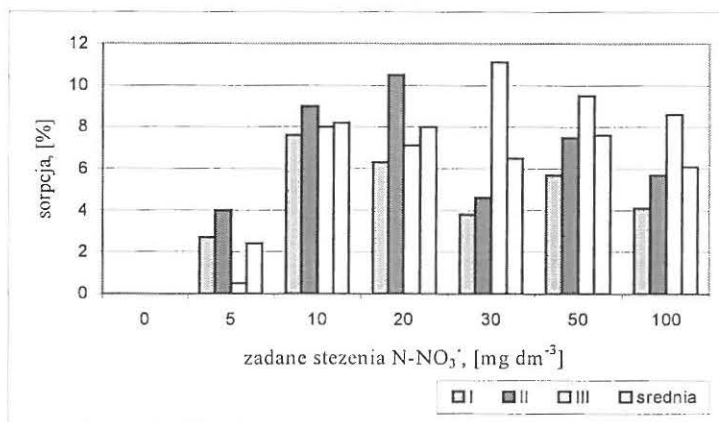
Rys. 2. Sorpcja $N-NO_3^-$ na skałach przywęglowych P1, frakcja (<0.4 mm), przy różnych dawkach zadanego $N-NO_3^-$.

Fig. 2. Nitrates sorption on rock spoils P1 (<0.4 mm fraction), at different concentration of nitrates solutions.



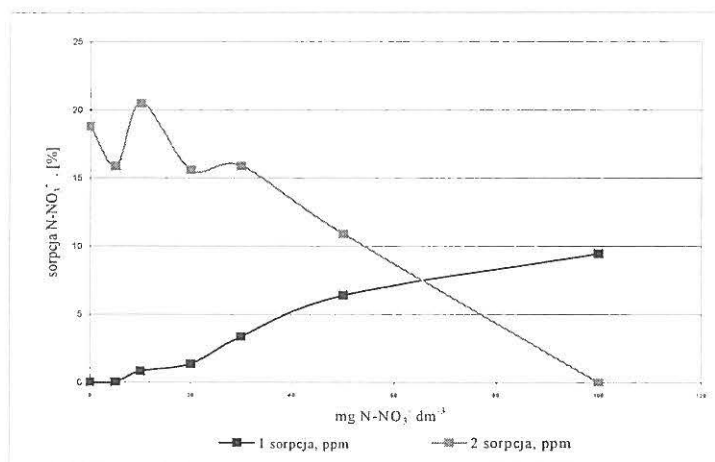
Rys. 3. Sorpcja N-NO₃⁻ na skalach przywęglowych P3, frakcja (1.0-0.4 mm), przy różnych dawkach zadanego N-NO₃⁻.

Fig.3. Nitrates sorption on rock spoils P3 (1.0-0.4 mm fraction), at different concentration of nitrates solutions.



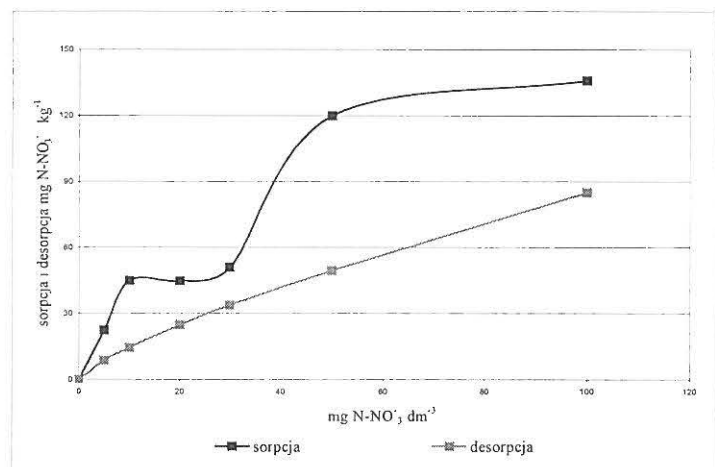
Rys. 4. Sorpcja N-NO₃⁻ na skalach przywęglowych P3, frakcja (<0.4 mm), przy różnych dawkach zadanego N-NO₃⁻.

Fig. 4. Nitrates sorption on rock spoils P3 (<0.4 mm fraction), at different concentration of nitrates solutions.



Rys. 5. Powtórzona sorpcja azotanów (V) na skalach przywęglowych P3, frakcja (< 0,4 mm), przy takich samych stężeniach zadanych azotanów (V)

Fig. 5. Repeated sorption of nitrates on the rock spoils P3 (<0.4 mm fraction) at the same nitrates concentration.



Rys. 6. Desorpcja mg azotanów (V) ze skal przywęglowych P2, frakcja (1,0-0,4 mm).

Fig. 6. Sorption and desorption of nitrates from rock spoils P2 (1.0-0.4 fraction).

WNIOSKI

1. Rozdrobnienie materiału w zakresie (1,0 – 0,4 mm) i (<0,4 mm) nie miało znaczącego wpływu na przebieg sorpcji.
2. Odczyn badanych materiałów P2 i P3 w porównaniu z materiałem P1 (pH średnie odpowiednio 4,18; 4,58; 7,16), związany był ze wzrostem ilości sorbowanych jonów N-NO_3^- .
3. Maksymalne wartości sorpcji (sięgające $472,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$) wykazał materiał P1, przy rozdrobnieniu (1,0-0,4 mm).
4. Rozdrobnione materiały przywęglowe wykazały wysoką sorpcję przy powtórnym traktowaniu azotanami (V), osiągając maksymalne wartości rzędu $500 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$, co daje możliwość sorpcji rozłożonej w czasie.
5. Wiązanie azotanów jest nietrwałe, gdyż desorpcji do wody (po 24 godz.) uległo do 95,3% zasorbowanych jonów. Właściwość ta może być wykorzystana przy zastosowaniu tego samego materiału jako filtru wielokrotnego użytku oczyszczającego wodę oraz przy wiązaniu azotanów (V) w glebie.

LITERATURA

1. **Bolt, G. H., De Boodt, M. F., Hayes, M. H. B. and Mc bridge, M. B.:** Interaction at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. NATO AS, Series: Applied Sciences. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 190, 1-603, 1991.
2. **De Boodt M. F.:** Application of Sorption Theory to Eliminate Heavy Metals from Waste Waters and Contaminated Soils. in: Bolt G. H. at. al. ed., Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. Kluwer Acad. Publ.,pp. 293-320, 1991.
3. **Dobrzański B., Gastol J., Sytek J.:** Ocena przydatności rolniczej surowców odpadowych z przemysłu i kopalnictwa, Roczniki Nauk Rolniczych, T. 98, z. 1, 1972
4. **Fijał J., Kłapyta Z., Żabiński W., Żyła M.:** Własności powierzchniowe materiałów ilastych i możliwości ich modyfikacji, Prace Mineralogiczne 65, Polska Akademia Nauk – Oddział w Krakowie.
5. **Koter M.:** Chemia rolna, PWN, Warszawa 1976.
6. **Siuta T.:** Ochrona i rekultywacja gleb, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1978.

THE SORPTION OF NITRATES (V) ON THE ROCK SPOILS (PIT COAL
MINE BOGDANKA)

¹Catholic University of Lublin, Kraśnicka 102,20-718 Lublin.

²Institute of Agrophysics PAS, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

Summary. The aim of the work was to measure the sorption of nitrates (V) on the rock spoils (from the coalmine Bogdanka), at different fineness of material (1,0-0,4 and <0,4 mm) and pH of solution. The possibility of use this material as natural barrier in the soil environment characterised by increased N-NO_3^- concentration was analysed.

Keywords: Nitrates (V), desorption, sorption.