

УДК 544.723

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НЕФТЕШЛАМОВЫХ ПОЛИГОНОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ

Швец Д.И., Шрамкова Т.Г., Щеголева А.А., Тарасов В.Ю.

PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OIL SLUDGE LANDFILLS SORBENTS

Shvets D.I., Shramkova T.G., Schegoleva A.A., Tarasov V.Yu.

Исследовано сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов из многокомпонентных растворов нефтешламных полигонов сорбентами растительного происхождения. Показано, что сорбенты эффективно извлекают ионы тяжелых металлов независимо от типа растительного сырья. Установлено практически количественную сорбцию кадмия и свинца. Даны рекомендации по сорбционной очистке растворов нефтешламных полигонов.

Ключевые слова: нефтешламный полигон, растворы, ионы тяжелых металлов, сорбенты растительного происхождения.

1. Введение. Утилизация отходов промышленных полигонов с последующим выделением и получением ценных продуктов является исключительно важной как с экономической, так и с экологической точек зрения [1]. Принципиальными при таком подходе являются по крайней мере два аспекта. Первый – возможность нормализации экологической ситуации в регионах промышленных полигонов, второй – их комплексной переработки с учетом минимизации вредного воздействия таких отходов на человека, флору и фауну, а также в связи с необходимостью обеспечения экологической безопасности. Для реализации таких проблем в последнее время все большее применение находят сорбенты и сорбционные технологии [2].

2. Анализ последних исследований и публикаций. Среди широкого разнообразия сорбентов и сорбционных технологий, запасы биомассы Мирового океана и прибрежных зон представляют особый интерес, с одной стороны – как постоянно возобновляемые сырьевые источники, с другой – как потенциальные эффективные сорбенты для решения экологических проблем [3]. Водоросли привлекательны в первую очередь в связи с обнаружением их способности защищать себя от вредного воздействия влияния бактерий и грибов путем синтеза природных антибиотиков. Изучение свойств водорослей, в

частности, их сорбционных способностей по отношению к экотоксикантам позволили предположить, что они могут стать одним из наиболее перспективных неальтернативных видов сырьевых ресурсов. Кроме того, в рекреационных зонах имеются большие запасы природных карбонатов, которые также обладают сорбционными свойствами [4].

3. Цель исследования. Сорбционные свойства морских водорослей и природных карбонатов по отношению к ионам тяжелых металлов.

4. Результаты исследований. В таблице 1 приведены результаты рентгено-флуоресцентного анализа сточных вод полигонов промышленных отходов юго-востока Украины. И табл. 1 видно, что сточные воды содержат такие микроэлементы, как железо, кадмий, медь, хром, свинец, ванадий, относящиеся к тяжелым металлам и образующие в почве четко локализованную комплексную аномалию, в пределах которой находится значительная территория полигонов. Миграция указанных ионов грунтовыми водами, а также по цепочке «вода-растение-пища» приводит к поступлению тяжелых металлов в организм в увеличенных количествах.

Таблица 1
Характеристика сточных вод нефтешламных полигонов

№ п/п	Ион металла	$C_{исх}$, мг/л
1	Pb^{2+}	8,10
2	Cd^{2+}	1,0
3	Cr^{3+}	15,90
4	Fe^{3+}	32,10
5	Cu^{2+}	9,9
6	V^{2+}	1,3

Предупреждение миграции ионов тяжелых металлов грунтовыми водами и по цепочке «вода – растение – пища» возможно, по нашему мнению, с применением водорослей и природных карбонатов, которые могут быть селективными сорбентами по отношению к данным экотоксикантам.

В таблицах 2 и 3 приведены результаты сорбционных свойств сорбентов на основе водорослей по поглощению ионов тяжелых металлов (цинк, железо). Из табл. 2 и 3 видно, что сорбенты из водорослей способны поглощать ионы тяжелых металлов из монорастворов на 95 – 99 %. Их сорбционная способность несколько снижается в случае сорбции из сточных вод (табл.4).

Таблица 2

Сорбция ионов Zn²⁺ сорбентами на основе водорослей из водных растворов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{исх}	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/г	A, %
1	водоросли	5,63	7,0	1,69	47,06	4,7	96,5
2	опилки+уголь	5,87	6,46	2,94	43,96	2,2	93,7

T:Ж- 1:100. pH_{исх} = 5,83, C_{исх} = 48, 75 мг/л, время контакта 4,5 ч

Таблица 3

Сорбция ионов Fe³⁺ сорбентами на основе водорослей из модельных растворов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/г	A, %
1	водоросли	6,7	1,95	194,68	19,5	99,0
2	опилки+уголь	2,95	144,87	51,76	5,2	26,3
3	цеолит+уголь	2,8	162,82	33,81	3,4	17,2
4	торф (d<0,25 мм)	2,62	134,62	62,01	6,2	31,5
5	торф (d<2,0 мм)	3,08	130,77	65,86	6,6	33,5

T:Ж -1:100. pH_{исх} = 2,45, C_{исх} = 196,63 мг/л, время контакта 1,5 ч.

Таблица 4

Сорбция ионов Zn²⁺ сорбентами на основе водорослей из сточной воды полигонов

№ п/п	Тип сорбента	pH _{исх}	pH _{рав}	C _{рав} , мг/л	ΔC, мг/л	a, мг/л	A %
1	водоросли	6,28	7,38	33,3	62,3	6,23	65,1
2	опилки+уголь	6,28	7,49	43,36	52,24	5,2	54,6
3	опилки+уголь	6,28	7,0	22,1	21,26	2,2	49,0

T:Ж 1:100. pH_{исх} = 6,28, C_{исх} = 100,9 мг/л, время контакта 4,5 ч.

5. Анализ и обсуждение результатов.

Сорбционная способность материалов на основе водорослей по отношению к ионам тяжелых металлов из смеси модельных растворов при низких концентрациях (до 35 мг/л) составляет 97-99 %. При повышении концентрации ионов (до величин более 100 мг/л) сорбционная способность таких сорбентов по отношению к ионам меди и свинца практически не изменяется, по отношению к ионам кадмия и цинка снижается соответственно на 30 и 50 %.

Несмотря на незначительное снижение поглотительной способности водорослей по отношению к отдельным ионам тяжелых металлов (табл. 5, 6, 8, 10), можно заключить, что материалы на основе морских водорослей являются эффективными поглотителями ионов тяжелых металлов. Они могут быть рекомендованы в качестве сорбционного материала, предназначенного для ликвидации аварийных ситуаций, связанных с возможностью попадания

ионов тяжелых металлов в экосистемы. Факт отсутствия сорбционной способности материалов на основе водорослей по отношению к ионам Mn²⁺ и Fe³⁺ может быть использован для раздельного концентрирования ионов тяжелых металлов из сточных вод полигонов промышленных отходов. Сорбенты на основе водорослей в данном случае могут быть использованы также для избирательной очистки сточных вод.

Таблица 5

Сорбция ионов тяжелых металлов сорбентами на основе водорослей из смеси модельных растворов

Тип сорбента	Zn ²⁺		Cu ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺	
	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %	a, мг/л	A, %
Водоросли 1	5,4	40	15,7	94,0	12,1	94,7	10	84
Водоросли 2	3,7	27	14,6	87,0	12,2	96,0	8,0	67
Водоросли 3	5,9	44	14,8	88,0	12,6	98,4	8,2	68
Водоросли 4	4,7	35	15,7	93,7	12,6	99,1	8,6	32

T:Ж -1:100. pH_{исх} = 5,8, C_{исх Cd} = 120,3 мг/л, C_{исх Zn} = 135 мг/л, C_{исх Cu} = 167,5 мг/л, C_{исх Pb} = 127,5 мг/л, время контакта 4,5 ч

Таблица 6

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентами на основе водорослей из сточных вод нефтешламовых полигонов

Ион металла	C _{исх} , мг/л	C _{рав} , мг/л	Степень извлечения, %
Pb ²⁺	2,72	0,80	70,6
Cd ²⁺	9,13	0,11	98,8
Ni ²⁺	62,4	62,4	0
Fe ³⁺	0,25	0,24	4,0
Zn ²⁺	100,0	33,0	67,0
Mn ²⁺	334,0	333,0	0,3

Наряду с водорослями природные карбонаты, как установлено нами, обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов. Из данных, представленных в таблицах 7 и 9, видно, что природные карбонаты обладают достаточно высокой (более 90 %) поглотительной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов.

Таблица 7

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом (торфом) из сточных вод нефтешламовых полигонов (низкие концентрации)

№ п/п	d, мм	t, °C	Сорбция: a мг/л, A, %							
			Cu ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺	
			мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
1		н/о	1,781	96,8	1,93	100	1,62	82,2	1,903	99,89
2	< 2,0	60	1,783	96,9	1,93	100	1,695	86,0	1,903	99,9
3		75	1,786	97,0	1,93	100	1,697	86,1	1,905	99,9
4		100	1,786	97,0	1,93	100	1,64	83,2	1,905	99,9
5		150	1,738	94,4	1,93	100	1,5	76,1	1,902	99,84
6	< 0,25	н/о	1,79	97,4	1,93	100	1,8	91,2	1,903	99,89
7		60	1,81	98,4	1,93	100	1,82	92,4	1,904	99,94
8		75	1,817	98,8	1,93	100	1,81	92,0	1,904	99,94
9		100	1,805	98,1	1,93	100	1,78	90,25	1,905	100
10		150	1,802	97,8	1,93	100	1,6	89,25	1,904	99,9

C_{исх Cd} = 19,05 мг/л, C_{исх Cu} = 18,4 мг/л, C_{исх Pb} = 19,3 мг/л, C_{исх Zn} = 19,7 мг/л, T:Ж-1:100, время контакта 3,5 ч

Таблиця 8.

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом растительного типа (торфом) из сточных вод нефтешламовых полигонов (высокие концентрации)

№ п/п	d, мм	t, °C	Сорбция : а, мг/л; А, %							
			Cu ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺	
			мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
1	< 2, 0	н/о	14,24	76,0	18,4	100	14,38	78,0	18,0	92,0
2		60	14,78	78,8	18,4	100	11,85	64,3	17,25	89,1
3		75	13,55	72,2	18,4	100	11,9	64,4	17,08	88,2
4		100	13,5	72,0	18,4	100	11,49	62,3	16,91	87,3
5		150	13,4	71,5	18,4	100	11,07	68,0	16,54	85,4
6	< 0,25	н/о	16,56	83,2	18,4	100	13,28	71,2	18,85	97,26
7		60	17,1	85,6	18,4	100	14,18	78,0	18,86	97,36
8		75	17,7	94,3	18,4	100	14,24	78,8	18,96	97,93
9		100	17,6	94,2	18,4	100	11,28	77,5	18,93	97,78
10		150	15,0	80,2	18,4	100	11,2	74,3	18,55	95,8

$C_{исх\ Cd} = 193,6$ мг/л, $C_{исх\ Cu} = 187,6$ мг/л, $C_{исх\ Pb} = 184,5$, $C_{исх\ Zn} = 184,3$ мг/л, Т:Ж-1:100, время контакта -3,5 ч.

Таблиця 9

Зависимость сорбции железа (II) природным карбонатом из водных растворов

pH _{исх.}	pH _{равн.}	C _{исх.} Fe ²⁺ , мг/л	C _{равн.} Fe ²⁺ , мг/л	Сорбция, %
1,1	4,9	300	238	20,7
1,8	7,2	300	47	84,3
2,6	7,6	300	2,7	99,1

(Т:Ж - 1:100)

Таблиця 10

Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов водорослями из сточных вод нефтешламовых полигонов

Сорбируемый ион	Температура обработки водорослей, °C				а, мг/л
	н/о	60	75	100	
Cu	80,0	84,0	90,0	84,0	1,8
Pb	70,6	89,3	96,7	100	1,71
Cd	92,8	95,6	99,3	98,0	2,1
Fe	31,2	42,7	47,7	54,4	1,0

$C_{исх\ Cd} = 20,56$ мг/л, $C_{исх\ Cu} = 20,15$ мг/л, $C_{исх\ Pb} = 17,05$ мг/л, $C_{исх\ Fe} = 18,75$ мг/л, Т:Ж-1:100, время контакта 3,5 ч.

6. Выводы. Природно-ресурсный потенциал рекреационных зон, а именно - морские водоросли и природные карбонаты на основе остатков растительного происхождения, является природным сырьем для получения высокоэффективных сорбционных материалов селективного типа по отношению к ионам тяжелых металлов.

Полученные результаты могут быть рекомендованы при практической апробации разработанных композиционных адсорбентов для утилизации растворов нефтешламовых полигонов.

Л и т е р а т у р а

1. Пан Ги Мун. Бали и последующий период : новая «зеленая» экономика / Пан Ги Мун // The Washington Post — 2007. — 3 декабря. — Режим доступа : <http://www.un.org/ru/sg/articles/2007/031207.shtml>
2. Carboncontaining sorbents for phytosorption decontamination of soils polluted by radionuclides and heavy metals / D. Shvets , V.Strelko , S.Mikhailovsky , S.Waite ,

3. N.Openko – Электрон. текстовые дан. – Brown University, Providence, RI. — July 11-16, 2004. – Режим доступа : http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_A067.pdf#page=1
4. Сорбційні властивості водоростей по відношенню до іонів купрум (II) / Зборщик Я.А., Антонюк Н.Г., Колесник І.С., Лапко В.В. // Наукові записки. Хімічні науки і технології / Києво — Могил. акад. – 2007. – Т. 66. – С. 60-65.
5. Швец Д. Полифункциональные сорбенты для решения проблем зоны отчуждения [Электронный ресурс] // Національна академія наук України — Чорнобильно: Зб. наук. пр. / НАН України. Нац. б-ка України ім. В. І. Вернадського. — К., 2006.— Режим доступу: <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

References

1. Pan Gi Mun. Bali i posledujushhij period : novaja «zelenaja» jekonomika / Pan Gi Mun // «The Washington Post» — 2007. — 3 dekabrya. — Rezhim dostupa : <http://www.un.org/ru/sg/articles/2007/031207.shtml>
2. Carboncontaining sorbents for phytosorption decontamination of soils polluted by radionuclides and heavy metals / D. Shvets , V.Strelko , S.Mikhailovsky , S.Waite , N.Openko – Jelektron. tekstovye dan. – Brown University, Providence, RI. — July 11-16, 2004. – Rezhim dostupa : http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_A067.pdf#page=1.
3. Sorbcijni vlastivosti vodorostej po vidnoshennju do joniv kuprumu (II) / Zborshhik Ja.A., Antonjuk N.G., Kolesnik I.S., Lapko V.V.. // Naukovi zapiski. Himichni nauki i tehnologii / Kievo — Mogil. akad. – 2007. – T. 66. – S. 60-65.
4. Shvec D. Polifunkcional'nye sorbenty dlja reshenija problem zony otchuzhdenija [Elektronnij resurs] // Nacional'na akademija nauk Ukraїni — Chornobilju: Zb. nauk. pr. / NAN Ukraїni. Nac. b-ka Ukraїni im. V. I. Vernads'kogo. — K., 2006.— Rezhim dostupu : <http://www.nbu.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

**Швець Д. І., Шрамкова Т. Г., Щеголева Г. О.,
Тарасов В. Ю. Сорбційне очищення технологічних
розчинів нафтошламових полігонів композиційними
сорбентами**

Вивчено сорбційне вилучення іонів важких металів із багатоконпонентних розчинів нафтошламових полігонів сорбентами рослинного походження. Показано, що сорбенти ефективно поглинають іони важких металів незалежно від типу рослинної сировини. Встановлено практично кількісну сорбцію свинцю та кадмію. Видано рекомендації по сорбційному очищенню розчинів нафтошламових полігонів.

Ключові слова: нафтошламовий полігон, розчини, іони важких металів, сорбенти рослинного походження.

**Shvets D. I., SHramkova T. G., Schegoleva A. A.,
Tarasov V. Yu. Purification of technological solutions oil
sludge landfills sorbents**

Sorptive extraction of heavy metals ions from multicomponent solutions of oilslime grounds by the sorbents of plant origin is investigated. It is shown that sorbents effectively extract the ions of heavy metals regardless of type of plant raw. The quantitative sorption of cadmium and lead is

set practically. It is given to recommendation on the sorptive purifying of oilslime grounds solutions.

Key words: oilslime ground, solutions, heavy metals ions, sorbents of plant origin.

Швець Дмитро Іванович – к.х.н., старший науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ. dshvets66@gmail.com

Шрамкова Тамара Григоріївна – інженер, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ.,

Щеголева Ганна Олександрівна – молодший науковий співробітник, Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ.

Тарасов Вадим Юрійович – к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), vatarasov@rambler.ru

Рецензент: Галстян Г. А. – д.х.н., професор

Стаття подана 27.11.2014