

ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

Е.П. Василец, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт

Научный руководитель доцент А.Х. Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г. Караганда, Казахстан

Карагандинская область является крупным промышленным центром Казахстана с высокой концентрацией экологически грязного промышленного производства. Производственная деятельность шахт, рудников, обогатительных фабрик, транспортных, коммунальных и других предприятий связана с образованием большого количества пылегазовых выделений, сточных вод и твердых отходов.

Особенно в последние десятилетия, промышленная деятельность человека приводит к прогрессирующему загрязнению и деградации земель, разрушению поверхностного плодородного слоя почвы, насыщению его вредными для людей техногенными веществами и, соответственно, ухудшению условий окружающей среды. По подсчетам специалистов, на сегодняшний день в Казахстане доля таких земель, нуждающихся в реабилитации, весьма значительна и на ее естественное восстановление потребуются десятилетия. Большое количество накопленных промышленных отходов в области объясняется нежеланием предприятий вкладывать средства в утилизацию и рекультивацию отходов производства.

Промышленные отходы, включая токсичные, до настоящего времени складываются и хранятся в различных накопителях, зачастую без соблюдения соответствующих экологических норм и требований. В результате этого почва, подземные и поверхностные воды многих регионов подвержены интенсивному загрязнению. Географическое положение Карагандинской области и г. Караганды обуславливает интенсивное развитие промышленного производства, которое ведет к появлению в окружающей среде большого числа химических соединений, в том числе и тяжелых металлов (ТМ). Поэтому, проблема очистки почв от тяжелых металлов – одна из острейших в промышленной экологии.

В настоящее время разработан ряд физико-химических и биохимических способов санации почв [1-2]: физический метод экскавирования и захоронения загрязненных почв; физико-химические методы, основанные на промывке почв и экстракции загрязнителей растворителями; химические методы, включающие процессы выщелачивания и связывания загрязнителей. Термические способы реализуют в различных вариантах: нагрев на воздухе, в вакууме, пиролиз и другие. Перечисленные методы обладают высокой стоимостью, большой энергоемкостью, необходимостью работы с большими объемами воды, что препятствует их широкому применению. Экономически выгоден метод фиторемедиации – очистка почв от металлов с помощью растений.

Перспективными в плане технологичности и экономичности следует считать методы восстановления загрязненных почв сорбирующими веществами [3-5]. В качестве сорбентов предложены специально подобранные глинистые минералы (Россия), гуминовые кислоты торфа (Украина, Россия), способные эффективно связывать тяжелые металлы в нерастворимые и неподвижные комплексы, предотвращая тем самым их миграцию в растения и почву. Перспективность их определяется громадными ресурсами гуминосодержащего и минерального сырья. Детоксикация почв этими препаратами в 10-100 раз дешевле в сравнении с затратами по перечисленным выше методам. Наряду с детоксикацией они восстанавливают также многие физико-химические и биологические свойства почв.

Нами разработаны новые виды модифицированных углей и гуминовых кислот на основе угольного сырья Центрального Казахстана [6]. Все они проявляют высокую ионообменную активность и могут быть использованы для детоксикации городских почв (г.Караганда), загрязненных тяжелыми металлами.

В данной работе рассмотрена возможность использования для этих целей сульфогумата, полученного из окисленных Шубаркольских углей.

Нами проведены эксперименты с почвами, искусственно загрязненными солями тяжелых металлов. Для загрязнения почв использованы 0,05 н водные растворы азотнокислого свинца, сульфата меди и хлористого никеля. Для этого, исследуемые образцы (загрязненные почвы) выдерживали в водных растворах солей в течение суток, после чего отфильтровывали, промывали водой. Затем в водной фазе и в фильтрате комплексонометрическим титрованием определяли равновесную концентрацию ионов металла.

Исследования показали, что степень загрязненности исследуемых почв по отдельным элементам (свинцу, меди, никелю), значительно превышает ПДК. Отобранные загрязненные образцы почв были обработаны водным раствором детоксиканта. В качестве детоксиканта почвы использован сульфогумат (С-1), полученный сульфированием окисленного угля Шубаркольского месторождения серной кислотой. Детоксикацию проводили в статических условиях. Для выявления детоксикационной способности сульфогумата (С-1) готовили водные и ацетатные вытяжки, далее при комнатной температуре, соотношении сорбента:сорбата=1:25 проводили процесс сорбции. Содержание подвижных форм ионов металла в вытяжках определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой в сертифицированной лаборатории ТОО «Эконус» (г. Караганда). Связанные формы определяли по разности СОЕ и подвижных форм. Результаты исследования влияния сульфогумата на уровень очистки почвы от тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, результаты исследования показывают, что большую часть ионов металлов сульфогумат переводит в нетоксичную связанную форму. При этом содержание подвижных форм металлов, которые определяют токсичность почвы, снижается в присутствии сульфогумата для всех изучаемых ионов металлов. Так, степень связывания подвижных форм ионов свинца составляет 98%, ионов меди – 99,5%, ионов никеля – 96,5%.

Таблица 1

Очистка почв, загрязненных ионами металлов сульфогуматом (С-1)

Образец	Me ²⁺	Подвижные формы Me ²⁺ , мг-экв/г	Степень подвижности, %	Связанные формы Me ²⁺ , мг-экв/г	Степень связывания, %
Почва	Pb ²⁺	0,1324	88,3	0,0175	11,7
(С-1)		0,0029	2,0	0,1475	98,0
Почва	Cu ²⁺	0,1245	83,0	0,0255	17,0
(С-1)		0,0008	0,5	0,1493	99,5
Почва	Ni ²⁺	0,1140	76,0	0,0360	24,0
(С-1)		0,0052	3,5	0,1448	96,5

Как известно, высокая сорбционная емкость гуминовых препаратов связана с наличием в их составе большого количества кислотных групп – карбоксильных, фенольных, сульфогрупп, способных к ионообменным реакциям. Процессы взаимодействия гуминовых кислот с тяжелыми металлами, включающие одновременное протекание процессов ионного обмена, адсорбции, соагуляции и окклюзии, обеспечивают эффективную детоксикацию почвы. Введение гуминовых препаратов в почву значительно увеличивают буферность, влагоемкость, водопроницаемость почв. Повышается урожайность, устойчивость к водной и ветровой эрозии, что подтверждено проведенными нами лабораторными и полевыми испытаниями.

Необратимая сорбция в нашем случае, может быть обусловлена взаимодействием сульфогумата с тяжелыми металлами, локализованными в почве в виде отдельных фаз. Реакция протекает внутри фазы сорбента (сульфогумата) с образованием различных комплексов, в том числе и билигандного типа Me-сульфогумат. Происходит «сшивка» матрицы сорбента с участием донорно-акцепторных или ионных связей. В начальные моменты взаимодействия почвы с раствором на поверхности твердой фазы присутствует большое число разнообразных вакантных адсорбционных центров различной природы. С увеличением времени контакта фаз количество этих позиций постепенно уменьшается по мере связывания их ионами металлов.

Таким образом, на основании проведенных испытаний и данных, полученных методом атомно-эмиссионной спектроскопии можно сделать вывод, что улучшение структуры почвы, повышение показателей газо- и водопроницаемости, влагоемкости и снижение токсичности можно достичь путем обработки почвы сульфогуматом, при этом снижается содержание тяжелых металлов в почве, повышается перевод подвижных форм ионов металлов в связанные.

Сульфогумат, полученный из отходов угледобычи, может быть рекомендован в качестве детоксиканта для техногенно загрязненных почв, способствующий снижению водной и ветровой эрозии.

Введение сульфогумата позволило снизить степень загрязненности почвы. В общей сложности, содержание тяжелых металлов в смесях почвы с сульфогуматом снизилось на 96,5-99,5% в зависимости от природы металла. При повышении дозы сульфогуминового препарата в почве возможна полная очистка ее от тяжелых металлов.

Литература

- 1 Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. Химическое загрязнение почв и их охрана. – М.: Агропромиздат, 1973. – 120 с.
- 2 Рис Дж., Эллис Б. Инженерные и научные методы переработки загрязненных почв и почвенных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 1993. – № 2. – С. 281.
- 3 Демин В.В. Роль гуминовых кислот в необратимой сорбции и биохимии тяжелых металлов в почве // Изв. Тимирязев, с.-х. акад. – 1994. – №2. – С. 19 – 86.
- 4 Кирейчева Л.А., Глазунова И.В. Новые органоминеральные сорбентмелиоранты для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Доклады РАСХН. – 1994. – № 4. – С.16 – 18.
- 5 Шестопалов А.В., Безуглова О.С. Возможность применения бурого угля для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Изв. высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2000. – №2. – С. 88 – 91.
- 6 Аккулова З.Г., Амиранова А.К., Жакина А.Х., Кудайберген Г.К., Садыкова О.В., Рахимжанов К.З., Василец Е.П. Модифицированные гуминовые кислоты для решения экологических проблем // Экологическая безопасность: от идеи к результатам: Материалы Республиканского круглого стола. – Алматы, 2014. – С. 76 – 79.