

УДК 541.183:504.064

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2014 О.А. Давыдова¹, А.А. Лукьянов¹, Е.С. Ваганова¹, И.В. Шушкова¹,
К.В. Кочеткова¹, Р.Р. Фаизов¹, И.Т. Гусева²

¹ Ульяновский государственный технический университет

² Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова

Поступила в редакцию 01.12.2014

Рассмотрены физико-химические аспекты сезонной динамики и влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в водных экосистемах. Проведена комплексная оценка физико-химических и сорбционных свойств природных минералов Ульяновской области. Исследованы процессы извлечения нефтепродуктов и тяжелых металлов в технологии очистки поверхностных вод с использованием диатомита, доломита, опоки и их модифицированных форм.

Ключевые слова: *физико-химические факторы, сезонная динамика, тяжелые металлы, нефтепродукты, водные экосистемы, природные минералы, очистка, поверхностные воды*

Из обширного перечня вредных веществ, загрязняющие поверхностные природные водоемы, распространенными являются тяжелые металлы (ТМ) и нефтепродукты, которые, поступая в водную среду, вовлекаются в цепь разнообразных превращений и миграционных процессов под влиянием многочисленных факторов. На содержание и миграционные процессы ТМ в природных водах оказывают влияние такие факторы, как сезонность, минерализация воды, температурный режим, кислотность-основность условия (рН), окислительно-восстановительный потенциал и ионное состояние металла. Структура соединений, в которых присутствуют металлы в водной системе, зависят от степени окисления и способности металла к комплексообразованию [1]. Нефтепродукты в водоемах могут находиться в различных миграционных формах – растворенной, эмульгированной, сорбированной на взвешенных частицах и донных отложениях, в виде пленки на поверхности воды. В результате протекания в водоеме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления нефтепродукты претерпевают различные превращения.

Одним из наиболее перспективных методов очистки природных и сточных вод от ТМ и нефтепродуктов виде пленки на поверхности воды.

Давыдова Ольга Александровна, доктор химических наук, профессор кафедры химии. E-mail: olga1103@inbox.ru

Лукьянов Антон Александрович, аспирант

Ваганова Екатерина Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Шушкова Ирина Валентиновна, аспирантка

Кочеткова Ксения Владимировна, аспирантка

Фаизов Радик Растямович, аспирант

Гусева Ирина Тимуровна, кандидат педагогических наук, заведующая кафедрой химии. E-mail: chemistry73@yandex.ru

В результате протекания в водоеме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления нефтепродукты претерпевают различные превращения.

Одним из наиболее перспективных методов очистки природных и сточных вод от ТМ и нефтепродуктов является сорбция на различных природных сорбентах. Положительными факторами адсорбционной обработки воды природными сорбентами являются: высокая степень очистки, экономичность, связанная с многократностью использования сорбента [2].

Цель работы: исследование влияния физико-химических факторов на сезонную динамику содержания ТМ и нефтепродуктов в водных экосистемах. Исследование физико-химических и сорбционных свойств природных минералов и их модифицированных форм в технологии очистки поверхностных вод от нефтепродуктов и ТМ.

Методика исследования. В качестве сорбентов были взяты природные минералы Ульяновской области различных месторождений – доломит, диатомит, опоки. Для увеличения сорбционной способности исходный диатомит был модифицирован раствором сульфата алюминия (50 мг сульфата алюминия на 1 г диатомита) с последующей обработкой аммиаком и термообработкой при 200⁰С в течение 2 ч. Удельная поверхность полученного сорбента составляет 295 м²/г [3, 4]. Исследование сорбционных свойств природных минералов по отношению к нефтепродуктам и ТМ проводили в динамических условиях. Размер фракции доломита, опоки составил 1-2 мм. Для исследования свойств диатомита использовали более мелкие фракции. Пробы воды пропускали через слой сорбента высотой h=50÷100 мм в естественном режиме при нормальных условиях. Сезонный отбор проб воды производился из Куйбышевского

водохранилища на территории Ульяновской области в период 2011-2013 гг.

Анализ нефтепродуктов в исходных пробах воды и фильтрате проводили согласно методике ПНД Ф 14.1:2.5-95 на анализаторе нефтепродуктов АН-2. Валовое содержание анализируемых ТМ (железо, цинк, никель, медь, хром) в пробах воды определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Квант-Z» по методике ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами «Microsoft Excel», STATISTIKA 6.1.

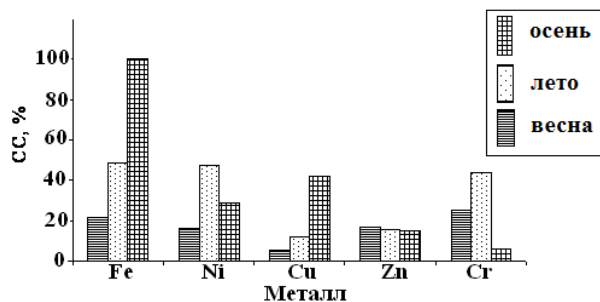


Рис. 1. Сезонная динамика самоочистки поверхностных вод Куйбышевского водохранилища от ТМ: СС – степень самоочистки

Обсуждение результатов. В сезонной динамике под влиянием физико-химических факторов в водных экосистемах протекает распределение ТМ и нефтепродуктов между водой и донными отложениями, в связи с этим могут наблюдаться процессы, относящиеся к самоочищению. Для установления характера данных процессов, использовали такую характеристику как степень самоочистки [5, 6]. В сезонной динамике самоочистки поверхностных вод Куйбышевского водохранилища наиболее высокая степень самоочистки воды от железа (98%) и меди (42%) отмечается в осенний период; никеля (48%) и хрома (44%) – летний период. Самоочистка воды от цинка (до

18%) имеет равновероятную закономерность в течение всех сезонов (рис. 1). Осенний период характеризуется низким значением индекса загрязнённости воды (ИЗВ=3,45) и является наиболее благоприятным для протекания процессов самоочистки водных объектов от ТМ и нефтепродуктов при комплексном влиянии исследуемых физико-химических факторов.

Методом регрессионного анализа установлена закономерность влияния физико-химических факторов на характер сезонного распределения ТМ между водой и донными отложениями. Возрастание рН воды способствует миграционным процессам всех исследуемых ТМ (исключение составляет хром) из воды в донные отложения в осенний период. Температурный фактор оказывает влияние на процессы миграции железа и никеля из донных отложений в воду при повышении температуры в летний период. При повышении карбонатной жёсткости воды в весенний и осенний периоды наблюдается обратный миграционный процесс железа и никеля из воды и их накопление в донных отложениях. Увеличение карбонатной жесткости и рН воды в весенне-осенний периоды приводит к образованию гидрокарбонатов железа. Эти комплексы неустойчивы ($I_{гКуст.}=5,0$), гидролизуются и образуют гидроксиды железа, которые в виде малорастворимых комплексных соединений могут сорбироваться в донных отложениях. Это объясняет возрастание миграционной способности железа из воды в донные отложения в осенний период. Специфика распределения хрома между водой и донными отложениями из ряда исследуемых факторов в значительной степени определяется температурным фактором.

Была проведена комплексная оценка физико-химических и сорбционных свойств природных минералов Ульяновской области. В табл. 1 представлены физико-химические показатели, характеризующие сорбционную способность минералов [7].

Таблица 1. Физико-химические показатели природных сорбентов Ульяновской области

Физико-химический показатель	Минерал. Месторождение		
	диатомит		опока
	Инза	Заболуйка	Б. Ключ
удельная поверхность по толуолу, м ² /г	77,3	53,5	107,0-142,0
объем пор по воде, см ³ /г	0,65	0,70	0,20-0,24
пористость, %	67,0-72,0	63,0-69,0	31,2-45,1
микропористость, % от суммарного объема пор	11,8	33,9	20,1-32,6

При очистке поверхностных вод от нефтепродуктов основное внимание уделялось диатомиту Инзенского месторождения Ульяновской области. Модифицирование диатомита солью алюминия обеспечивает размер пор, задерживающий капли эмульсии нефтепродуктов, и на его поверхности образуются активные кислотные центры, повышающие сорбционную способность диатомита. Извлечение нефтепродуктов из воды в динамических условиях происходит по комплексному

механизму: совместная фильтрация и сорбция. Очистка загрязненной воды Куйбышевского водохранилища на природных сорбентах в динамическом режиме приводит к значительному снижению содержания нефтепродуктов в воде (рис. 2). Независимо от высоты слоя сорбента (h) степень очистки воды от нефтепродуктов на доломите и опоках составляет более 90% и остается практически постоянной. Для диатомита изменение высоты слоя сорбента от 50 до 100 мм приводит к увеличению

степени очистки воды от 74% до 97%; на модифицированном диатомите – до 99,9%.

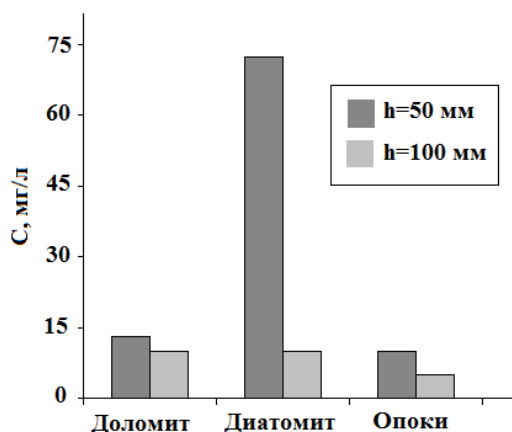


Рис. 2. Концентрация нефтепродуктов (С) в фильтрате воды после очистки на сорбентах. Куйбышевское водохранилище, $C_{исх.}=275$ мг/л

Очистка поверхностных вод от ТМ на природных сорбентах показала, что опока обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам цинка и никеля, где степень очистки (извлечения) составляет более 90%. Доломит в тех же условиях извлекает ионы цинка до 68%, ионы никеля – 46%.

Выводы: впервые для региона проведено комплексное исследование пространственно-временного распределения ТМ в водных экосистемах (на примере Куйбышевского водохранилища Ульяновской области). Показана возможность

прогнозирования влияния физико-химических факторов на содержание тяжёлых металлов и нефтепродуктов в поверхностных водах. Проведена комплексная оценка физико-химических и сорбционных свойств природных минералов Ульяновской области. Исследуемые природные сорбенты обеспечивают высокую степень очистки поверхностных вод от тяжёлых металлов и нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов. – М.: ИНФРА-М, 2010. 240 с.
2. Бузаева, М.В. Повышение качества очистки сточных вод от нефтепродуктов // Известия Самарского научного центра РАН. 2005. Т. 2. С. 256.
3. Бузаева, М.В. Механизм процесса модифицирования диатомита, используемого в очистке сточных вод // Безопасность жизнедеятельности. 2008. Т. 3. С. 28.
4. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
5. Никанорова, А.М. Справочник по гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. 242 с.
6. Ваганова, Е.С. Физико-химические аспекты самоочищения малых рек от тяжёлых металлов (на примере Ульяновской области) / Е.С. Ваганова, О.А. Давыдова // «Вода: Химия и Экология». 2012. №3. С. 21.
7. Бузаева, М.В. Физико-химические свойства природных сорбентов Ульяновской области / М.В. Бузаева, Е.С. Климов, А.И. Кириллов // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 4. С. 37.

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF POLLUTION AND CLEANING THE SURFACE WATERS FROM HEAVY METALS AND OIL PRODUCTS BY NATURAL SORBENTS

© 2014 О.А. Davydova¹, А.А. Lukyanov¹, Е.С. Vaganova¹, I.V. Shushkova¹, K.V. Kochetkova¹, R.R. Faizov¹, I.T. Guseva²

¹ Ulyanovsk State Technical University

² Ulyanovsk State Pedagogical University named after I.N. Ulyanov

Physical and chemical aspects of seasonal dynamics and influence of physical and chemical factors on the content of heavy metals and oil products in water ecosystems are considered. The complex assessment of physical and chemical and sorption properties of natural minerals in Ulyanovsk oblast is carried out. Processes of extraction the oil products and heavy metals in technology of cleaning the surface waters with using the diatomite, dolomite, molding and their modified forms are investigated.

Key words: *physical and chemical factors, seasonal dynamics, heavy metals, oil products, water ecosystems, natural minerals, cleaning, surface waters*

Olga Davydova, Doctor of Chemistry, Professor at the Chemistry Department. E-mail: olga1103@inbox.ru; Anton Lukyanov, Post-graduate Student; Ekaterina Vaganova, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Chemistry Department. E-mail: katrin_sv@bk.ru; Irina Shushkova, Post-graduate Student; Kseniya Kochetkova, Post-graduate Student; Radik Faizov, Post-graduate Student; Irina Guseva, Candidate of Pedagogy, Head of the Chemistry Department. E-mail: chemistry73@yandex.ru