

УДК 544.723.5

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Михайлов Г.Г., Лонзингер Т.М., Морозова А.Г., Скотников В.А.

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет)», Челябинск, e-mail: labchim@mail.ru

Изучен процесс сорбции катионов тяжелых металлов синтезированным неорганическим композиционным сорбентом. При взаимодействии композиционного сорбента с ионами загрязнителей происходит сложный многостадийный процесс, результатом которого является включение загрязнителей в структуру сорбента с последующей минерализацией, поэтому обратный переход тяжелых металлов в очищаемую среду невозможен без применения специальных технологий. Одновременно сорбент нейтрализует кислые промышленные стоки. Данные экспериментов показывают, что композиционный сорбент практически полностью поглощает из воды катионы тяжелых металлов, снижая их концентрацию до нормативных значений. Результаты исследований подтвердили высокую эффективность композиционного сорбента при иммобилизации катионов тяжелых металлов на загрязненных объектах Карабашского промышленного района. Уникальные свойства нового материала позволяют использовать его для реабилитации природных объектов.

**Ключевые слова:** композиционный сорбент, активные наночастицы, поверхностные новообразования, иммобилизация катионов тяжелых металлов

## EXPERIENCE OF THE USE OF INORGANIC COMPOSITE SORBENT FOR REHABILITATION OF NATURAL SITES CONTAMINATED WITH HEAVY METALS

Mikhaylov G.G., Lonzinger T.M., Morozova A.G., Skotnikov V.A.

South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, e-mail: labchim@mail.ru

The process of sorption of heavy metals cations synthesized inorganic composite sorbent has been studied. When the composite sorbent interacts with the pollutant ions, a complex multi-stage process takes place, the result of which is the inclusion of pollutants into the sorbent structure followed by mineralization, so that the reverse transition of heavy metals to the medium to be purified is impossible without the use of special technologies. At the same time, the sorbent neutralizes acidic industrial effluents. The experimental data show that the composite sorbent practically completely absorbs cations of heavy metals from water, reducing their concentration to the standard values. The results of the studies showed high efficiency of the composite sorbent during the immobilization of cations of heavy metals at the contaminated sites of the Karabash industrial region. The unique properties of the new material make it possible to use it for the rehabilitation of natural objects.

**Keywords:** composite sorbent, active nanocenters, superficial neoplasms, immobilization of heavy metal cations

Технологические процессы получения чёрных и цветных металлов связаны с образованием больших объёмов твёрдых и жидких отходов, которые содержат опасные для природной среды загрязнители – тяжёлые металлы. Загрязнения распространяются на значительные площади, переносятся с грунтовыми водами и оказывают негативное влияние на окружающую среду, порой полностью её разрушают. Растёт число заболеваний у населения промышленных областей, связанных с влиянием техногенных загрязнений на атмосферу, водные ресурсы, почву. Проблема реабилитации природных объектов с целью снижения экологической опасности стала актуальной [1]. Но её решение требует значительных материальных затрат. Современные сорбционные технологии ориентированы на использование природных и синтезированных материалов. Природные алюмосиликаты (глинистые минералы, цеолиты и др.) широко используются в технологических процессах и при ликви-

дации загрязнений на небольших ограниченных территориях, так как обладают низкой сорбционной ёмкостью [2]. Практическое использование известных сорбентов связано с решением технологических проблем по их «зарядке» обменными катионами, своевременной замене при достижении максимальной обменной ёмкости и последующей утилизации. Синтезированный в университете композиционный сорбент обладает низкой стоимостью, не требует дополнительных затрат при использовании, обеспечивает экологическую безопасность для окружающей среды при выводе его из эксплуатации [3].

### Цель исследования

Оценка возможности использования композиционного сорбента для реабилитации природных водных объектов. В качестве природного объекта для испытаний были выбраны водоёмы Челябинской области, в которых концентрируются как атмосферные, так и литосферные загрязнения. Росгидромет

проводит оценку степени загрязнения воды по показателю удельного комбинированного индекса загрязненности воды (УКИЗВ). Для выбранных природных объектов этот показатель равен 2,94–7,19 [4], что соответствует грязной и экстремально грязной воде.

### Материалы и методы исследования

Объектом исследований являются системы композиционный сорбент и вода природных объектов, загрязнённых техногенными отходами.

Композиционный сорбент [3] имеет состав и структуру, которая обеспечивает необратимое удержание в кристаллической решётке катионов тяжёлых металлов.

Основой сорбента является мелкодисперсный силикат кальция, связанный в пористую структуру органоминеральным связующим. Под воздействием катионов тяжёлых металлов на поверхности сорбента постоянно появляются активные наночастицы, которые обеспечивают высокую сорбционную ёмкость гранул. Важным преимуществом разработанного материала является способность в процессе сорбции нейтрализовать кислые промышленные стоки. Утилизации композиционного сорбента не требуется. Сорбент даже при его полном насыщении может оставаться на очищаемом объекте, не оказывая отрицательного воздействия на окружающую среду.

Водоёмы Карабашского промышленного района Челябинской области были выбраны в качестве объекта исследования из-за высокой степени экологической опасности для населения. Река Миасс является основным источником питьевой воды для города Челябинска. Собирая воду из водоёмов Карабашского городского округа, река насыщается катионами тяжёлых металлов. Данные Министерства экологии Челябинской области по качественному составу основных загрязнителей воды реки Миасс представлены в виде диаграммы (рис. 1).

Как видно из диаграммы, содержание тяжёлых металлов (марганца, меди, цинка) в реке Миасс превышает предельно допустимые концентрации в 15–35 раз.

### Результаты исследования и их обсуждение

Композиционный сорбент использовали для очистки проб воды, отобранных в 12 точках из водоёмов Карабашского промышленного округа. В табл. 1 показаны места отбора проб воды для исследования и ее физико-химические показатели.

Полученные экспериментальные данные показывают, что по содержанию катионов тяжёлых металлов отобранные пробы воды значительно превышают среднегодовые показатели. Для вещества 2 класса опасности – свинца наблюдается превышение ПДК в 4,6–260 раз. Содержание веществ 3 класса опасности в отобранных пробах многократно превышает предельно допустимые значения: медь – превышение ПДК в 39,7–161 раз; железо – превышение ПДК в 1,3–3811 раз; марганец – превышение ПДК в 1,2–450,5 раз; никель – превышение ПДК в 6,5–141,5 раз; цинк – превышение ПДК в 1,4–323,9.

Процесс сорбции изучали в стационарном режиме при массовом соотношении композиционный сорбент – сорбат равном 1:30. Размер гранул сорбента составлял 1–3 мм. Через заданные промежутки времени из исследуемых систем сорбент – сорбат отбирали пробы и определяли химический состав сорбата на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2100 DV. Одновременно проводили контроль величины водородного показателя воды. Поверхность сорбента после завершения процесса сорбции изучали методом электронной микроскопии.

На рис. 2 приведены данные, полученные при сорбции катионов свинца.

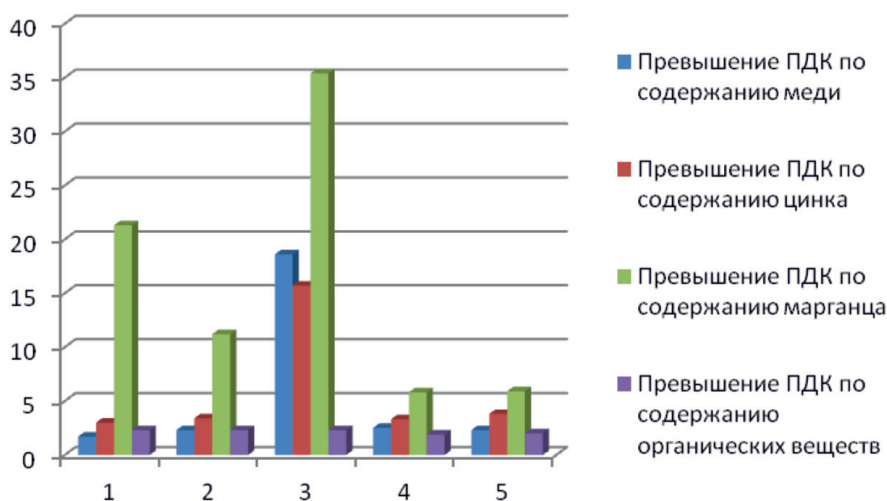


Рис. 1. Характеристика концентрации основных загрязнителей реки Миасс в пяти точках контроля

Таблица 1

Места отбора проб и физико-химические показатели воды из водоёмов  
Карабашского промышленного округа

№ пробы	Место отбора пробы	рН	Содержание катионов, мг/л					
			Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	р. Серебрянка до Карабашского пруда	6,0	0,074	0,300	0,026	0,016	0,054	0,417
2	Карабашский пруд со стороны города	6,1	0,060	0,390	0,101	0,041	0,055	0,772
3	р. Серебрянка у Карабашского пруда	5,9	0,086	0,412	0,116	0,061	0,090	1,399
4	р. Серебрянка после Карабашского пруда (ниже точки 3)	5,6	0,220	56,165	1,425	0,230	0,165	30,610
4-1	Водоем под отвалами	3,2	0,345	1143,44	5,575	0,760	2,605	242,655
5	Труба с заводской территории – исток «Рыжого» ручья	5,4	161,165	299,235	31,135	2,805	1,405	323,915
6	«Рыжий» ручей на 300 метров ниже истока	5,8	101,115	440,585	45,150	2,835	1,145	213,805
6-1	«Рыжий» ручей перед впадением с Сак-Элгу	5,7	39,750	78,860	24,965	1,530	0,395	101,750
7	р. Сак-Элга в районе дамбы хвостохранилища	6,0	0,519	0,679	1,159	0,093	0	5,316
7-1	р. Сак-Элга в районе Александровского моста	6,3	0,553	0,915	1,263	0,126	0,050	5,167
8	р. Миасс в месте впадения р. Киалим	6,8	0,008	0,115	0	0,020	0,085	0,033
9	Аргазинское водохранилище в месте впадения р. Миасса	6,6	0,031	0,046	0,003	0,017	0,046	0,114
ПДК*		6,5–8,5	1,0	0,3	0,1	0,02	0,01	1,0

Примечание. \*ПДК для веществ согласно СН 245-71, ГН 2.1.5.1315-03, СанПин 2.1.5.980-00.

Результаты экспериментов показывают, что катионы свинца интенсивно поглощаются из проб воды композиционным сорбентом. Через 3 суток в пробах воды 5, 6, 6-1, 7, 8 с высокой средней и низкой степенью загрязнения концентрация свинца достигает практически нулевых значений. Более медленно процесс проходит в сильно загрязнённой пробе 4-1, где степень очистки через неделю контакта с сорбентом достигает 73%, и 85% в пробе 4 с содержанием свинца близким к ПДК.

Аналогичные данные получены при очистке воды композиционным сорбентом от катионов цинка. В высококонцентрированных растворах степень извлечения зависит от исходной концентрации цинка в водном растворе. Через 3 суток контакта содержание цинка в пробе 4 снизилось на 100%, в пробе 4-1 на 60%, в пробе 6-1 на 50%, в пробе 6 – на 45%, в пробе 5 – на 31%. При увеличении времени контакта с сорбентом произошло дальнейшее снижение концентрации цинка в пробах воды. Степень сорбции для проб 4 и 6-1 составила 100%, для пробы 4-1 – 80%. Для проб воды с номерами 5 и 6, концентра-

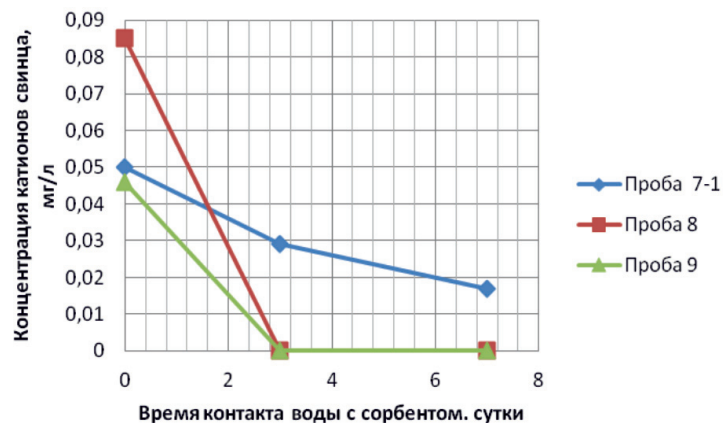
ция цинка в которых превышает ПДК в 220–330 раз, в течение недели удалось снизить содержание цинка на 45–54%.

Для водных объектов Карабашского городского округа характерно высокое содержание железа, марганца и меди, относящихся к умеренно опасным (3-й класс опасности). На рис. 3 показано изменение концентрации катионов железа в исследованной воде после контакта с композиционным сорбентом и результаты взаимодействия композиционного сорбента с пробами воды из природных водоёмов.

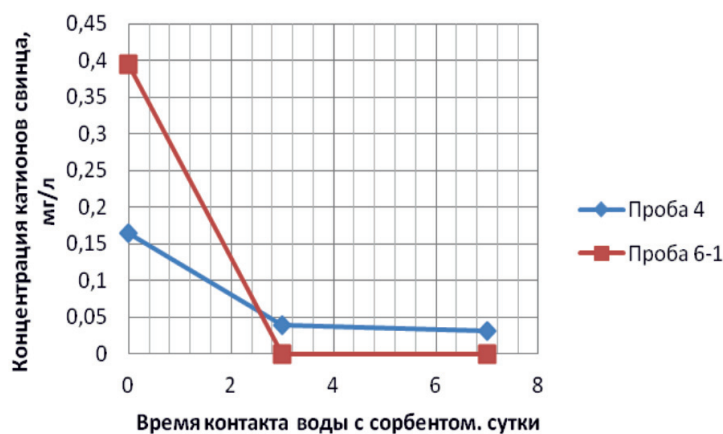
Полученные экспериментальные данные показывают, что с повышением концентрации катионов железа в исследуемых пробах до величины, превышающей ПДК в 193–15000 раз, интенсивность процесса связывания катионов железа сорбентом-фотокатализатором значительно повышается. В исследованных пробах воды через 3 суток контакта концентрация катионов железа снижается до нулевых значений. Дальнейшее увеличение концентрации катионов железа в воде приводит к увеличению продолжительности процесса сорбции. Через

3 суток контакта с сорбентом концентрация катионов железа в пробе 4-1 уменьшается на 43%, через 7 суток – на 69%. Очень важным показателем для сильно загрязнённой

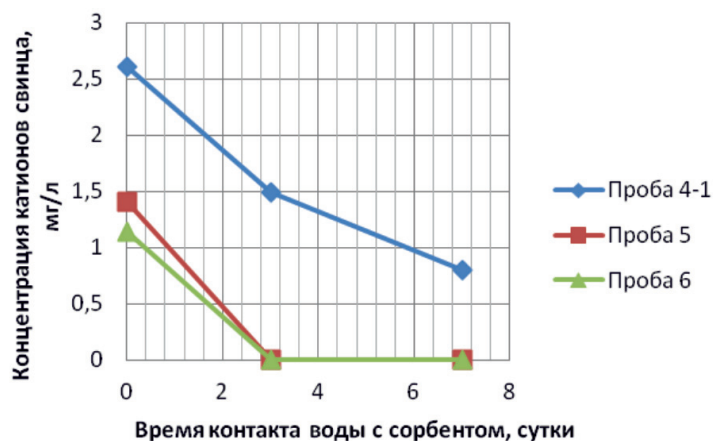
воды является сорбционная ёмкость. Для катионов железа через 7 суток контакта сорбционная ёмкость композиционного сорбента имеет значение равное 78 мг/г.



а)



б)

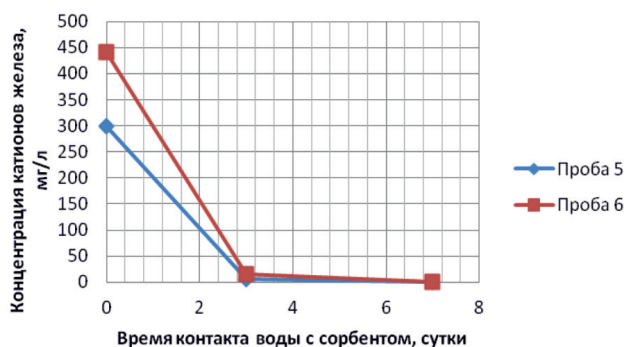


в)

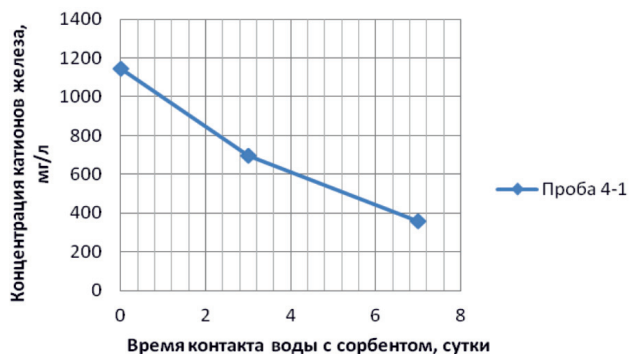
Рис. 2. Изменение концентрации свинца: а) в пробах воды 7-1, 8, 9 с низким загрязнением; б) в пробах воды 4 и 6-1 со средней степенью загрязнения; в) в сильно загрязнённых пробах воды 4-1, 5 и 6



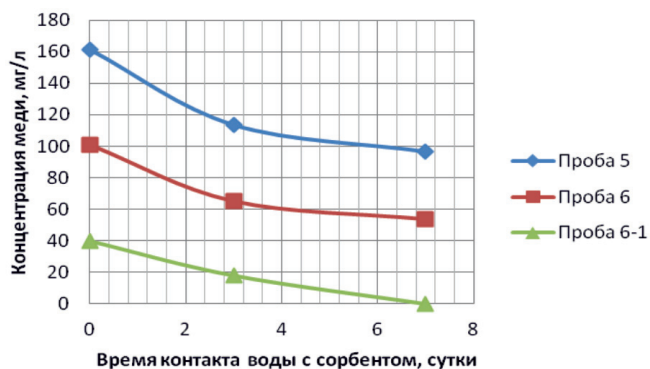
а)



б)



в)



г)

Рис. 3. Изменение концентрации катионов железа и меди из проб исследованной воды: а) пробы с превышением ПДК в 193–267 раз; б) пробы с превышением ПДК в 1000–1500 раз; в) проба с превышением ПДК в 3800 раз; г) изменение концентрации катионов меди в пробах с высокой степенью загрязнения



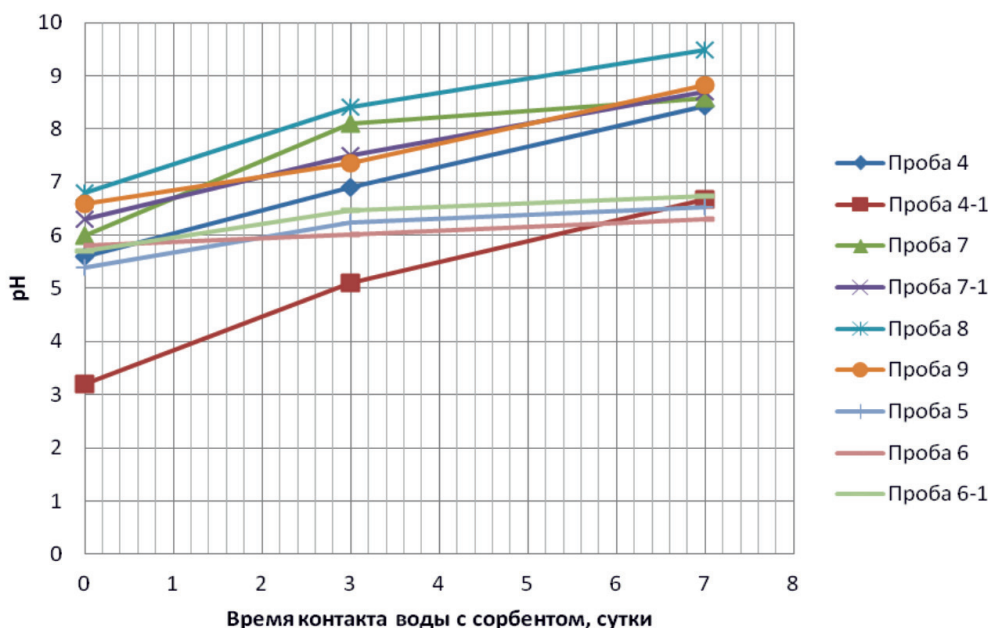


Рис. 4. Водородный показатель (pH) проб исследуемой воды после контакта с композиционным сорбентом

При контакте проб воды с композиционным сорбентом при малом загрязнении марганцем через 7 суток наблюдается полное удаление марганца из воды. При высоких концентрациях загрязнителя процесс сорбции протекает с меньшей скоростью. Через 7 суток контакта сорбция катионов марганца из воды достигает 40–80 % в зависимости от состава исследованных проб.

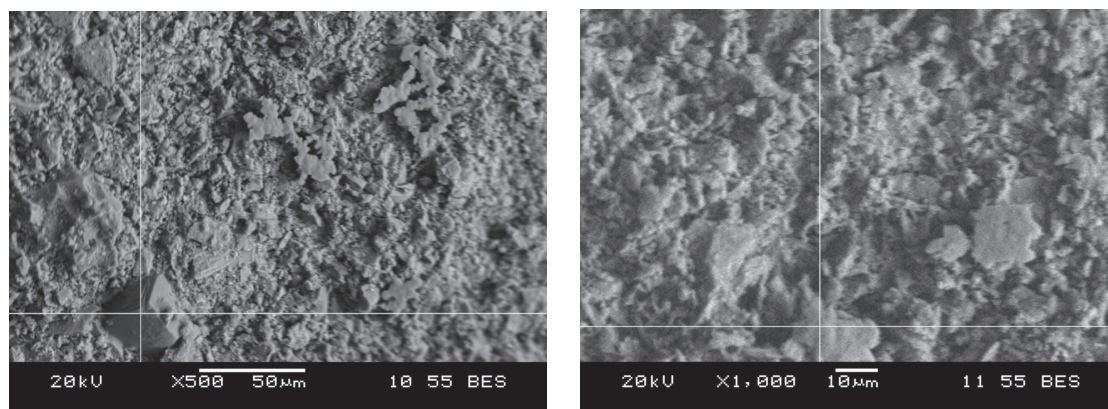
Одним из основных тяжёлых металлов, загрязняющих водоёмы Челябинской области, является медь. Пробы воды, отобранные для исследования, содержат от 0,031 до 161 мг/л катионов меди. Данные экспериментов показывают, что через трое суток контакта сорбента с сильно загрязнённой водой концентрация катионов меди снижается на 31–55 %. Увеличение продолжительности контакта приводит к снижению концентрации катионов меди в пробах воды на 44–100 %. Полученные результаты показывают, что композиционный сорбент в течение 7 суток практически полностью поглощает из воды катионы тяжёлых металлов, снижая их концентрацию до нормативных значений.

Экспериментально доказано, что композиционный сорбент эффективен для очистки природных объектов с низкой и экстремально высокой концентрацией катионов тяжёлых металлов. В отличие

от известных сорбентов процесс сорбции для композиционного сорбента не ограничивается определённой областью значений водородного показателя. Он очищает воду от тяжёлых металлов в кислой, нейтральной и щелочной областях. Одновременно с процессом сорбции происходит нейтрализация кислых промышленных стоков (рис. 4). Дополнительные реактивы для нейтрализации не используются.

Полученные данные показывают, что независимо от степени загрязнения воды через 7 суток вода достигает показателей pH соответствующих слабощелочной среде.

Данные электронно-микроскопического анализа образцов композиционного сорбента после проведения процесса сорбции показывают, что на поверхности происходит минерализация, образуются карбонаты, закрывающие тяжёлые металлы и препятствующие их возвращению в окружающую среду. При этом характерно многообразие структурных и морфологических карбонатных новообразований. Для низкоконцентрированных растворов характерны новообразования в виде отдельных кристаллических фаз кубической формы и пленочных – связанных с силикатной матрицей (рис. 5, а, табл. 2). При взаимодействии с сорбентом проб воды с высокой концентрацией тяжёлых металлов наблюдается образование карбонатов на силикатной матрице (рис. 5, б, табл. 2).



a)

б)

Рис. 5. Кристаллические новообразования карбоната кальция кубической формы (а), карбонат кальция на силикатной матрице (б)

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	O	Si	Ca	Итого
Содержание, мас. % (6а)	13,40	61,42	0	25,17	100,00
Содержание, мас. % (6б)	14,28	48,60	4,84	31,85	100,00

Химический состав поверхности сорбента свидетельствует о поглощении катионов тяжелых металлов. В количественном отношении преимущество имеют элементы (в частности, железо, цинк и медь), имеющие наибольшую концентрацию в исходных растворах. Электрохимическая, структурная и фазовая неоднородность поверхности сорбента обеспечивает многообразие поверхностных процессов, приводящих к иммобилизации техногенных загрязнений в его структуре, в том числе:

1) формирование смешанных мелкодисперсных агрегатных структур, представляющих собой конгломератные образования силикатов меди, цинка, железа и марганца с сульфатом кальция, как в карбонизированном так и некарбонизированном состоянии;

2) формирование пленочных однородных сульфокarbonатных силикатных новообразований, по-видимому, также смешанных карбонатного  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaCO}_3$  и сульфатного  $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\cdot\text{CaSO}_4$  спуритов [5];

3) формирование структурных участков, обедненных кислородом и обогащенных железом, по составу приближающихся к интерметаллидам;

4) формирование столбчатых призматических) кристаллов и пленочных новообразований карбонизированного сульфата кальция.

Проведенные эксперименты моделировали возможность использования композиционного сорбента для очистки водных объектов, загрязненных техногенными отходами. Опыт использования композиционного сорбента для ликвидации загрязнений тяжелыми металлами на примере водных объектов Карабашского промышленного района Челябинской области показал его высокую эффективность при различной степени загрязнения воды в кислой, нейтральной и щелочной области pH. Подтверждена способность сорбента к минерализации и необратимому удерживанию катионов тяжелых металлов в структуре.

### Заключение

1. Проведены исследования процесса сорбции катионов тяжелых металлов композиционным сорбентом из водных объектов с техногенными загрязнениями.

2. Результаты исследований показали высокую эффективность композиционного сорбента при иммобилизации катионов тяжелых металлов на загрязненных объектах Карабашского промышленного района. В течение 7 суток в статическом режиме достигнуты нормативные показатели воды по содержанию тяжелых металлов.

3. Экспериментально доказана возможность эффективного использования ком-

позиционного сорбента при реабилитации протяжённых природных объектов, загрязнённых тяжёлыми металлами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 5.5523.2017/8.9), а также правительства Российской Федерации (постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011.*

#### Список литературы

1. Захарова Е.А. Мелиорация земель в системе управления развитием агропредприятия / Е.А. Захарова, Д.С. Личенко // Экономика сельского хозяйства России. – 2015. – № 6. – С. 71–77.
2. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: дис. ... канд. хим. наук. – Челябинск, 2004. – С. 31–35.
3. Морозова А.Г., Лонзингер Т.М., Михайлов Г.Г. Композиционный сорбент на основе силикатов кальция // Патент России № 2481153.2013. Бюл. № 13.
4. Доклад об экологической ситуации в Челябинской области за 2014 год. Министерство экологии Челябинской области, 2015. URL: <http://ekollog.ru/doklad-ob-ekologicheskoi-situacii-v-chelyabinskoj-oblasti-v-20.html>.
5. Хлынина Н.Г. Изучение сорбционных свойств сорбентов в статических условиях / Н.Г. Хлынина, И.С. Алексейко // Вестник КрасГАУ. – 2008. – № 1. – С. 92–99.