

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

УДК 628.33

TREATMENT OF OIL ENTERPRISES SEWAGE FROM HEAVY METAL IONS BY USING THE PRODUCT OF RECYCLED AUTOMOBILE TIRES

**А.И. Мухамадеева, Г.И. Хабибуллина,
Л.Р. Камалова, Ф.А. Шахова,
Г.Ф. Шайдулина**

**ФГБОУ ВПО Уфимский
государственный нефтяной
технический университет,
ГУ Управления государственного
аналитического контроля Минприроды
Республики Башкортостан**

**A.I. Mukhamadeyeva, G.I. Khabibullina,
L.R. Kamalova, F.A. Shakhova,
G.F. Shaidulina**

**FSBEI Ufa state
petroleum technical university,
Deputy chief of state analytical control
department of Ministry of Natural
Resources of Republic Bashkortostan**

Предлагается метод очистки сточных вод предприятий нефтяной отрасли от ионов тяжелых металлов с использованием сорбента – резиновой крошки, полученной путем измельчения автошин. Результаты анализа содержания тяжелых металлов в модельных растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии показали значительное уменьшение концентрации тяжелых металлов в растворах подвергшихся контакту с резиновой крошкой. Таким образом, решаются две задачи – использование резино-технических изделий в качестве вторичного сырья, очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов.

The method of treatment of oil enterprises sewage from heavy-metal ions by using sorbents – rubber granules got from recycled tires is proposed. The results of analyzing the level of heavy metals in standardized test solution received with the help of atomic absorption spectroscopy have shown massive reduction of heavy metals concentration in standardized test solution contacted with rubber granules. Therefore two tasks can be solved – usage of mechanical rubber goods as secondary raw materials and sewage treatment from heavy metal ions.

Ключевые слова: утилизация, очистка, сточные воды, тяжелые металлы, резиновая крошка, сорбция.

Keywords: recycling, cleaning, sewage, heavy metals, rubber granule, adsorption.

В Республике Башкортостан – регионе с высокой концентрацией нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств – очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов, в частности ртути содержащих стоков, является актуальной задачей [3,4]. Сброс этих стоков, даже после их нейтрализации, в природные водоемы способствует отравлению водной среды, ПДК для рыбохозяйственных водоёмов — 0,00001 мг/л. Такая степень очистки достигается в процессе сорбции – наиболее распространенном методе очистки. 24 июня 1998 года в г. Орхусе (Дания) был принят Протокол по тяжелым металлам к Конвенции 1979 года о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Цель настоящего Протокола заключается в обеспечении, в соответствии с положениями последующих статей, ограничения вызванных антропогенной деятельностью выбросов тяжелых металлов, которые подвергаются трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и могут оказывать значительное вредное воздействие на здоровье человека или окружающую среду [9].

Серьезную экологическую и экономическую проблему для всех развитых стран мира создают свалки, образованные из изношенных автомобильных шин и

вышедших из эксплуатации резино-технических изделий. Изношенные шины, накапливающиеся в местах их эксплуатации, вывозимые на свалки или рассеянные на окружающих территориях, загрязняют окружающую среду вследствие своей высокой стойкости к действию внешних факторов (солнечного света, влаги, кислорода, озона, микробиологических воздействий). Шины обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания оказывают крайне вредное влияние, как на окружающую среду, так и на ее обитателей [1].

Перспективным методом утилизации изношенных шин является использование резиновой крошки, полученной измельчением автошин. Рассматриваются различные направления ее использования, в том числе и в качестве сорбентов.

Основные задачи данной работы

Представленная работа решает две задачи – поиск направлений квалифицированного использования резино-технических изделий, вышедших из эксплуатации, а именно: исследование сорбционных свойств резиновой крошки. Вторая задача – оценка возможности очистки сточных вод адсорбцией ионов тяжелых металлов резиновой крошкой, полученной из изношенных автомобильных шин.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на модельных растворах с определенной концентрацией солей тяжелых металлов [6].

Для получения модельных растворов тяжелых металлов были использованы нитрат ртути ($Hg(NO_3)_2$), сульфат меди ($CuSO_4$), хлорид цинка ($ZnCl_2$), бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) и сульфат никеля ($NiSO_4$), концентрации которых, 0,00361; 0,155; 3,57; 1,54; 0,60 мг/л, соответственно.

Растворы готовили методом вторичного разбавления исходных растворов.

В колбы на 250,0 мл помещали 100,0 мл раствора соли и различные навески резиновой крошки (5, 10 и 25 г) с диаметром частиц 0,6 мм. Резиновая крошка была получена механическим измельчением протектора автомобильной покрышки, затем просеяна через хроматографические сита с отверстиями диаметром 0,5 ÷ 0,75 мм. Для интенсификации адсорбции проводили встряхивание реакционной массы в перемешивающем устройстве ЛАБ – ПУ – 01 в течение 5, 15 и 25 минут.

Затем растворы отфильтровали через бумажный фильтр. Отфильтрованные растворы солей анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Анализ

Атомно-абсорбционная спектроскопия считается основным методом определения тяжелых металлов. В основе метода лежит измерение поглощения резонансной линии свободными атомами определяемого элемента, находящимися в невозбужденном состоянии, при прохождении света через пары исследуемого образца, обладает высокой экспрессностью и хорошей точностью. Его основное преимущество перед другими методами состоит в высокой селективности, простоте подготовки проб к анализу методами в определении нескольких элементов из одного раствора по единой методике. При необходимости одновременного определения нескольких элементов для каждого из них требуется отдельный источник света. Кроме того, следует учитывать влияние матричных элементов, что вызывает необходимость использования для градуировки приборов стандартных образцов [6,7].

Определение концентраций никеля, цинка, меди и ртути проводится при атомизации пробы в пламени пропан-бутан/воздух, хрома – в восстановительном воздушно-ацетиленовом пламени. Атомизация – стадия, на которой образуются свободные атомы определяемого элемента внутри ограниченной зоны. Сигнал поглощения резонансного излучения, получаемый на стадии атомизации имеет форму резкого пика, высота или площадь которого может быть связана с количеством присутствующего определяемого элемента. Концентрацию растворенных форм металлов определяют после кислотной обработки фильтрованной пробы [5].

Обсуждение результатов

Анализ содержания тяжелых металлов в растворах после контакта с резиновой крошкой показывают различную адсорбционную активность и селективность крошки (таблица 1).

Таблица 1. Результаты анализа содержания тяжелых металлов в модельных растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Исходный раствор	Время адсорбции, мин.	Масса навески резиновой крошки, г	Содержание металла в растворах после адсорбции, мг/л
$Hg(NO_3)_2$ 0,00361 мг (Hg)/мл	5	5	0,00057
		10	0,00017
		25	0,00015
	15	5	0,00034
		10	0,00020
		25	0,00014
	25	5	0,00022
		10	0,00012
		25	0,00012
$CuSO_4$ 0,155 мг (Cu)/мл	5	5	0,149
		10	0,129
		25	0,102
	15	5	0,127
		10	0,103
		25	0,062
	25	5	0,093
		10	0,075
		25	0,022
$ZnCl_2$ 3,57 мг (Zn)/мл	5	5	6,20
		10	7,98
		25	19,80
	15	5	7,07
		10	8,05
		25	19,84
	25	5	7,84
		10	8,38
		25	20,20
$K_2Cr_2O_7$ 1,54 мг (Cr)/мл	5	5	1,63
		10	1,60
		25	1,66
	15	5	1,64
		10	1,72
		25	1,61
	25	5	1,66
		10	1,60
		25	1,59
$NiSO_4$ 0,67 мг (Ni)/мл	5	5	0,59
		10	0,56
		25	0,50
	15	5	0,59
		10	0,58
		25	0,56
	25	5	0,58
		10	0,57
		25	0,53

Ртуть

По результатам анализа содержания ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии видно, что концентрация ртути при контакте модельных растворов с резиновой крошкой резко уменьшается (рисунок 1).

Степень извлечения ртути из растворов при увеличении массы резиновой крошки возрастает. Учитывая большую степень разбавления исходных растворов, очевидно, что даже незначительное количество крошки (5г) адсорбирует большую часть ртути (концентрация ртути снижается в 6 – 15 раз) и дальнейшее увеличение навески резиновой крошки менее эффективно (при увеличении массы крошки с 5 до 25 г величина остаточной концентрации ртути снижается в 2 – 4 раза). Тем не менее, следует отметить, что конечная концентрация ртути при навеске крошки слабо зависит от времени контакта (в пределах от 5 до 25 мин.) и составляет $1,2 - 1,5 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Оптимальное время адсорбции составляет от 5 до 15 мин., дальнейшее увеличение времени контакта малоэффективно. Соответственно, оптимальная масса крошки лежит в пределах от 10 до 25 г. Таким образом, достигнуто снижение концентрации ртути в растворе в 25 – 30 раз.

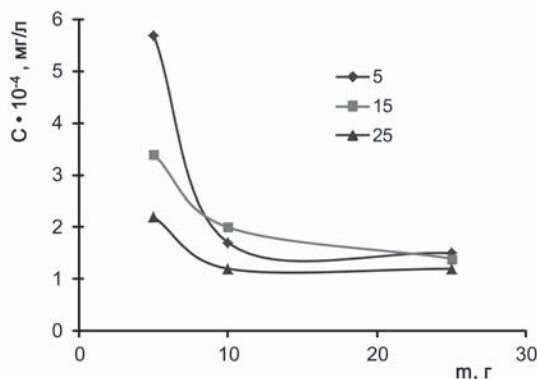


Рисунок 1. Зависимость снижения концентрации ионов ртути от массы резиновой крошки.

Медь

Эксперименты по адсорбции ионов меди показали принципиальную возможность использования резиновой крошки для очистки сточных вод, но снижение концентрации меди, по сравнению с ртутью, менее значительно (максимально в 7 раз).

Закономерности влияния массы резиновой крошки и времени контакта достаточно наглядно проявляются (рисунок 2).

С увеличением навески резиновой крошки и времени контакта эффективность извлечения меди пропорционально возрастает.

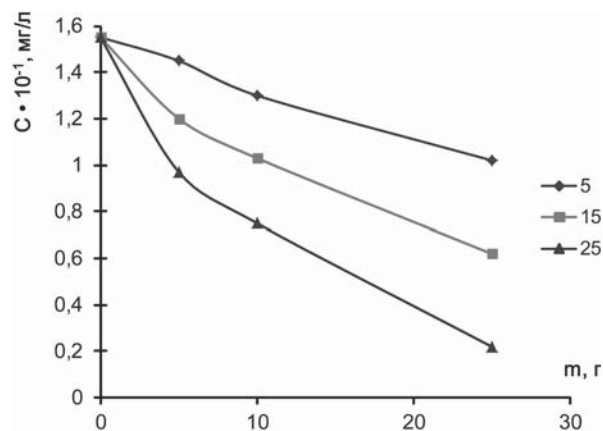


Рисунок 2. Зависимость снижения концентрации ионов меди от массы резиновой крошки.

Цинк

Из таблицы 1 видно, что концентрация ионов цинка в растворе растет. По видимому, это происходит вследствие того, что резиновая крошка сама содержит ионы цинка, так как в состав резины, из которой получена крошка, действительно входят различные наполнители с содержанием цинка.

Никель и хром

По данным, приведенным в таблице 1 видно, что содержание никеля и хрома практически не меняется. По-видимому, это связано с тем, что никель и хром относятся к сидерофильной группе элементов, которые не сорбируются. Степень сорбируемости зависит от строения и происхождения данных металлов [8].

Таким образом, из исследованных тяжелых металлов наилучшие результаты при адсорбции резиновой крошкой получены для ртути, достигнуто снижение концентрации ртути в 25 – 30 раз.

Показана принципиальная возможность использования резиновой крошки для адсорбции ионов меди, достигнуто снижение концентрации меди в 7 раз.

Однако, при выборе вещества в качестве сорбента нужно учитывать происхождение сорбируемого элемента (металла), их строение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздовский В.Ф., Разгон Д.Р. Переработка и использование изношенных шин (направления, экономика, экология) // Каучук и резина. 1995. № 2. С. 2-8.
2. Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин / Мухутдинов А.А. [и др.]. // Экология и промышленность России. 2005. № 2. С. 37-39.
3. Дмитриев Ю.К. Эколого-экономический анализ производственной деятельности ЗАО «Каустик» // Башкирский экологический вестник. 2003. № 1. С. 10-13.
4. Имашев У.Б. Промышленная органическая химия на предприятиях Республики Башкортостан. Уфа.: УГНТУ, 2004. 144 с.
5. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов железа, ртути, цинка, хрома, никеля, меди: // МПР РФ. М., 1995. С.?
6. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод; изд. 4-е перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 336 с.
7. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М.: 1999. 126 с.
8. Периодическая система элементов URL: <http://www.himsnab-pb.ru/article/ps/>
9. Афонин Н. Антропогенные источники загрязнения тяжелыми металлами, 2011. URL: <http://ecometall.wallst.ru/istochniki.html>
- Мухаммадеева А.И., аспирант кафедры «Прикладная экология», ФГБОУ ВПО УГНТУ*
Mukhamadeyeva A.I., postgraduate student of chair «Applied ecology», FSBEI USPTU
- Хабибуллина Г.И., магистрант кафедры «Прикладная экология», ФГБОУ ВПО УГНТУ*
Khabibullina G.I., undergraduate student of chair «Applied ecology», FSBEI USPTU
- Камалова Л.Р., магистрант кафедры «Прикладная экология», ФГБОУ ВПО УГНТУ*
Kamalova L.R., undergraduate student of chair «Applied ecology», FSBEI USPTU
- Шахова Ф.А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Прикладная экология», ФГБОУ ВПО УГНТУ*
Shakhova F.A., cand. chem.sci, associate professor of chair «Applied ecology», FSBEI USPTU
- Шайдулина Г.Ф., канд. хим. наук, начальник ГУ Управления государственного аналитического контроля Минприроды Республики Башкортостан*
Shaidulina G. F., cand. chem.sci, deputy chief of state analytical control department of Ministry of Natural Resources of Republic Bashkortostan
- e-mail: muh88@ya.ru*