Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2014 7) 252-263
~ ~ ~

УДК 546.621.631

Очистка почвы от загрязнения хромом сорбентами из коры сосны

Е.В. Веприкова, А.В. Дубов,
И.В. Королькова, Н.В. Чесноков*
Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50–24

Received 16.01.2014, received in revised form 02.02.2014, accepted 17.04.2014

Показана возможность очистки почвы от хрома с помощью сорбентов из коры сосны. Изучено влияние размера частиц сорбента, природы и количества азотсодержащих модифицирующих добавок на эффективность очистки почвы от металла. Установлено, что применение сорбентов на сильнозагрязненных почвах (содержание хрома ≥ 2,5 мг/г) позволяет обеспечить удаление водорастворимого хрома на 97–99 %. Остаточное содержание поллютанта в почве сохраняется на достигнутом уровне не менее двух месяцев. Предложена схема отделения сорбента из почвы после ее очистки.

Ключевые слова: очистка, хром, почва, кора сосны, сорбент, аммиачная селитра, мочевина.

Введение

Сорбционные методы очистки почвы занимают важное место в комплексе мероприятий, направленных на ликвидацию техногенных загрязнений окружающей среды при попадании в нее тяжелых металлов и радиоактивных нуклидов. В зависимости от уровня загрязнения и назначения почвогрунтов можно выделить различные способы реализации сорбционной очистки. Например, в случае незначительного загрязнения почв сельскохозяйственного назначения сорбенты вносятся на глубину плодородного слоя и не подлежат, как правило, извлечению из очищенной почвы [1, 2]. Для этого широко применяются минеральные сорбенты: глины, цеолиты, апатиты и др. [3, 4]. Применяемые сорбенты должны удовлетворять ряду требований: иметь хорошую сорбционную емкость в отношении различных металлов; не подвергаться биодеградации; быть устойчивыми к перепаду температур и др. [2, 5].

При попадании больших количеств тяжелых и радиоактивных металлов в почву (что возможно на полигонах хранения отходов и при техногенных авариях) основным мероприятием является выборка зараженного грунта с последующим захоронением или очисткой. Технология

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

применения сорбентов различной природы для очистки таких почв требует их последующего извлечения [1, 2]. В настоящее время разработаны многочисленные способы выделения сорбентов, позволяющие возвращать в естественный оборот очищенную почву и сокращать объемы отходов для утилизации [6–8]. Эффективность применения сорбентов для очистки сильнозагрязненных почв определяется главным образом их сорбционной активностью. В литературе представлены различные сорбенты из растительного сырья (мох, отходы хвои, опилки, гидролизный лигнин и др.), позволяющие очищать почву от различных металлов [7–9]. Привлечение новых видов воспроизводимого сырья, в частности отходов коры сосны, с целью получения сорбентов для очистки почвы актуально как в научном, так и практическом отношении.

Сорбционные методы эффективны для очистки почвы от таких металлов, которые находятся в почве в подвижных формах, например, от хрома [10]. Техногенный хром поступает в почву со стоками из рудных отвалов, отвалов феррохромового шлака, сточными водами металлургических предприятий и др. Попадая в воду и растения, хром отрицательно влияет на здоровье человека и животных. В почве хром существует в двух состояниях: анион CrO_4^{2-} очень подвижен в почвах и грунтовых водах; восстановленная форма Cr^{3+} образует малорастворимые гидроксиды и прочные комплексы с почвенными минералами. Установленные значения ПДК для хрома в почве нормируют валовое содержание Cr^{3+} (90 мг/кг), хотя техногенная форма хрома CrO_4^{2-} более опасна [11, 12]. Следует отметить, что сорбционная очистка почв от хрома менее изучена по сравнению со свинцом, цинком и др.

Цель данной работы – изучение возможности применения сорбентов из коры сосны для очистки почвы от хрома.

Экспериментальная часть

Для получения сорбентов использовали воздушно-сухую (влажность 8,5 %) кору сосны, отобранную на Красноярском ЛДК. Исходная кора имела невысокую зольность (2,6 %) и содержала (% от массы абсолютно сухого вещества): экстрактивных веществ 12,4; водорастворимых веществ 11,4; лигнина 37,2; легкогидролизуемых полисахаридов 13,6; трудногидролизуемых полисахаридов 25,4.

Кору измельчали на дезинтеграторе марки «8255 Nossen» (Германия) и отбирали фракции с размером частиц менее 0,5; 0,5–1 мм и 1–2 мм.

Сорбент получали обработкой коры сосны 1%-ным водным раствором NaOH при температуре (70 ± 5) °С в течение 1 ч аналогично методике, приведенной в работе [13]. Образцы сорбентов сушили при (40 ± 1) °С.

Активность сорбентов из коры сосны в отношении йода (A_{J2}) определяли по методике ГОСТ 6217-74. Суммарный объем пор (V_{Σ}) вычисляли по поглощению керосина согласно ГОСТ 23086-78. Удельную поверхность ($S_{уд}$) исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Сорбтометр М». Выход веществ, растворимых в 1 % NaOH (BP_{NaOH}), проводили по методике работы [14]. Способность сорбентов из коры сосны набухать в воде определяли по максимальному количеству жидкости, поглощенной сорбентом в течение 24 ч при температуре (20 ± 1) °С по аналогии с методикой ГОСТ 17219-71.

Модификацию сорбентов из коры сосны осуществляли пропиткой растворами аммиачной селитры и мочевины разной концентрации (соотношение сорбента и раствора составляло 1 г :

0,8 мл). Количество модифицирующих добавок в сорбенте варьировали от 2,5 до 10 % в пересчете на азот. Влажные модифицированные сорбенты выдерживали в герметично закрытой посуде при комнатных условиях в течение 10–12 ч, затем сушили при (50 ± 1) °С.

В работе использовали воздушно-сухую почву, отобранную в пригороде г. Красноярска в соответствии с правилами отбора проб для анализа [15]. После удаления посторонних включений (растительных остатков, крупных минеральных включений и др.) почву измельчали до фракции менее 1,0 мм. Подготовленная таким образом почва имела следующие характеристики: актуальная pH 6,5; зольность 86,4 %; влажность 2,8 %; содержание гумуса 5,1 %. Содержание подвижных K, Mg и P (в форме K_2O, MgO и P_2O_5) в почве составляло 433, 232 и 115 мг/$л_{почвы}$ соответственно. Определение свойств почвы проводили по общепринятым методикам [15].

Для загрязнения почвы хромом использовали растворы $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией от 0,5 до 17,0 г/л. Раствор смешивали с почвой в соотношении 1:1 (г:мл), при этом учитывали массу смеси почва–сорбент. Затем добавляли сорбент в количестве от 5 до 30 мас. %. Смесь загрязненной почвы с сорбентом перемешивали и герметично закрывали. Аналогичным образом готовили контрольные образцы загрязненной почвы без сорбента. Перерыв между внесением раствора хрома и сорбента не превышал 60 мин. Этот прием моделирует аварийную ситуацию на полигоне хранения, когда требуется экстренное внесение сорбента для предотвращения проникновения металла в глубину и по поверхности почвы. Образцы выдерживали в статических условиях при температуре (20 ± 1) °С от 2 до 61 суток. Влажность смеси почвы с сорбентом в течение эксперимента поддерживали на уровне 40–45 %.

Эффективность сорбентов оценивали по уровню изменения концентрации водорастворимого хрома в почве. Для этого по истечении заданного времени к смеси почва–сорбент и контрольному образцу добавляли дистиллированную воду с pH 5,2 для извлечения водорастворимого хрома (соотношение почвосмеси и воды составляло 1 к 10). Выдерживали в течение 1 ч при периодическом перемешивании. В фильтрате почвенной вытяжки определяли концентрацию водорастворимого хрома методом атомной абсорбции на приборе Analyst-400.

Все представленные в работе результаты являются усредненным значением трех измерений.

Образцы сорбентов, предназначенных для получения ИК-спектров, были предварительно отделены от почвы. Регистрацию ИК-спектров образцов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области 4000–400 $см^{-1}$. Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программ OPUS, версия 5.5. Образцы для получения ИК-спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Концентрация вещества в матрице была постоянна и составляла 3 мг/1г KBr.

Результаты и обсуждение

Влияние размера частиц сорбентов из коры сосны на их свойства отражено в табл. 1.

Сорбенты из коры сосны, полученные щелочным гидролизом, независимо от размера частиц характеризуются невысокой сорбционной активностью в отношении йода. Отметим, что

Таблица 1. Свойства сорбентов из коры сосны в зависимости от размера частиц

Фракция, мм	A_{J2}, %	V_{Σ}, см^3/г	$S_{уд}$, м^2/г	BP_{NaOH}, %	Набухание по H_2O, г/г
0–0,5	15,88	0,45	2,36	28,61	1,22
0,5–1,0	12,07	0,59	2,36	22,57	1,39
1,0–2,0	8,26	0,53	2,54	20,12	1,84

Примечание. A_{J2} сорбция йода, V_{Σ} суммарный объем пор, $S_{уд}$ удельная поверхность, BP_{NaOH} выход веществ, растворимых в 1 % NaOH.

сорбция йода из водного раствора традиционно используется для оценки наличия в сорбентах микропор размером до 1 нм [16].

Сравнение низких значений сорбции йода и удельной поверхности с величинами суммарной пористости сорбентов позволяет предположить, что щелочной гидролиз коры сосны приводит к увеличению преимущественно доли макропор.

Минимальное значение суммарного объема пор имеет сорбент с размером частиц менее 0,5 мм. Причем такой сорбент содержит наибольшее количество остаточных веществ, способных растворяться в водном растворе щелочи. Известно, что растворимость растительных материалов в 1%-ном растворе NaOH характеризует их способность к микробиологической деградации (гниению) [14]. Очевидно, сорбенты с размером частиц 0,5–1,0 и 1,0–2,0 мм более устойчивы в отношении гниения, так как содержат меньшее количество щелочерастворимых веществ.

Щелочная обработка коры сосны приводит к увеличению способности получаемых сорбентов к набуханию, которая увеличивается по мере укрупнения их частиц (табл. 1). Такие сорбенты, набухая в водном растворе, способны абсорбировать вещества-поллютанты.

Установлено, что сорбция хрома из почвы сорбентами, модифицированными аммиачной селитрой и мочевиной, зависит от размера их частиц (рис. 1).

Для нанесения исследуемых веществ-модификаторов целесообразно использовать сорбент из коры сосны с размером частиц 0,5–1,0 мм. Поскольку, как видно из рис. 1, внесение в загрязненную почву модифицированных сорбентов такого размера обеспечивает лучшую сорбцию хрома, максимальное снижение содержания хрома в почве достигается при использовании сорбента, модифицированного NH_4NO_3.

Хотя сорбция хрома исходным (немодифицированным) сорбентом не зависит от размера его частиц, использование фракций сорбента менее 0,5 мм нецелесообразно из-за трудности отделения отработанного сорбента.

Следует отметить, что выбор аммиачной селитры и мочевины в качестве веществ-модификаторов сорбента из коры сосны обусловлен рядом причин. В этих веществах азот находится в группах разной природы и строения, что может влиять на активность модифицированных сорбентов в отношении хрома [10]. Аммиачная селитра и мочевина – это традиционно используемые азотные удобрения, что наряду с детоксикацией почвы от хрома позволит улучшить ее состояние. При этом отпадает необходимость дополнительного тестирования безопасности предлагаемых модификаторов для почвы.

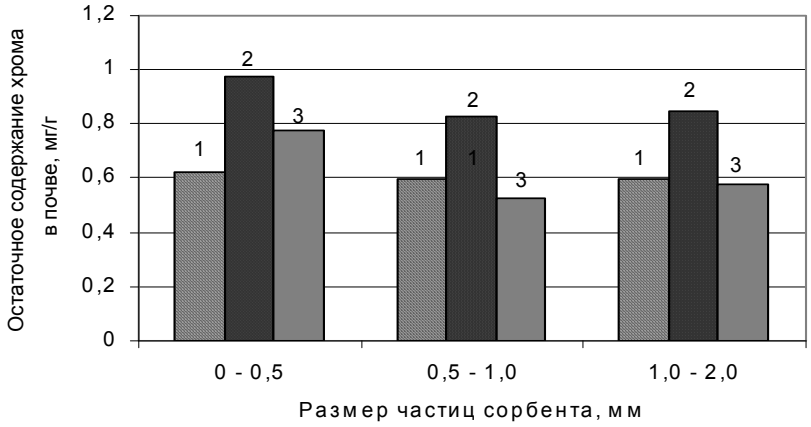

Рис. 1. Влияние размера частиц сорбента из коры сосны на сорбцию хрома (начальный уровень загрязнения почвы хромом 2,5 мг/г, продолжительность сорбции 4 суток, масса сорбентов 10 %; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту): 1 исходный сорбент; 2 сорбент с $CO(NH_2)_2$; 3 сорбент с NH_4NO_3

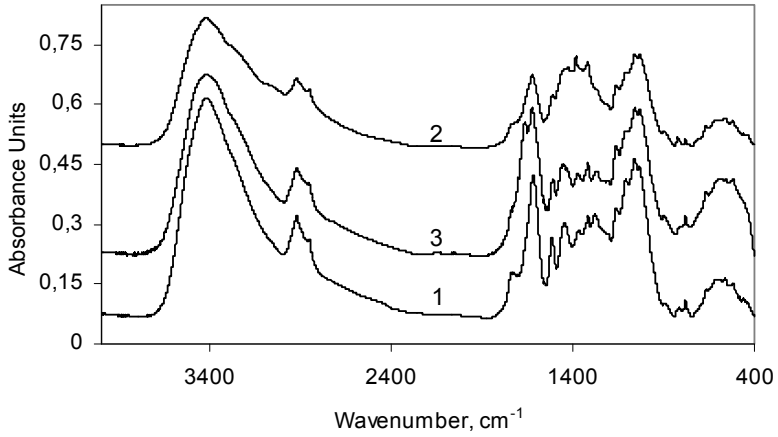

Рис. 2. ИК-спектры сорбентов из коры сосны (фракция 0,5–1,0 мм; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту): 1 исходный сорбент; 2 сорбент с NH_4NO_3;3 сорбент с $CO(NH_2)_2$

Как показывают данные ИК-спектроскопии, сорбенты из коры сосны обладают широким набором функциональных групп, свойственных некарбонизованным материалам из растительного сырья (рис. 2).

В ИК-спектрах сорбентов присутствуют полосы поглощения различных групп (гидроксильных, алифатических, фенольных, карбонильных, карбоксильных и др.), которые могут взаимодействовать с ионами CrO_4^{2-}. Так, ОН-группы исследуемых сорбентов и азотсодержащие анионы NO_3^- и NH_2^- сорбентов, модифицированных аммиачной селитрой и мочевиной, могут проявлять активность к анионному обмену. Например, способность ионов OH^- и NO_3^-, входящих в состав минеральных сорбентов-мелиорантов, к обмену с хромат-ионами показана в работе [10].

Динамика сорбции хрома из почвы сорбентами из коры сосны представлена на рис. 3.

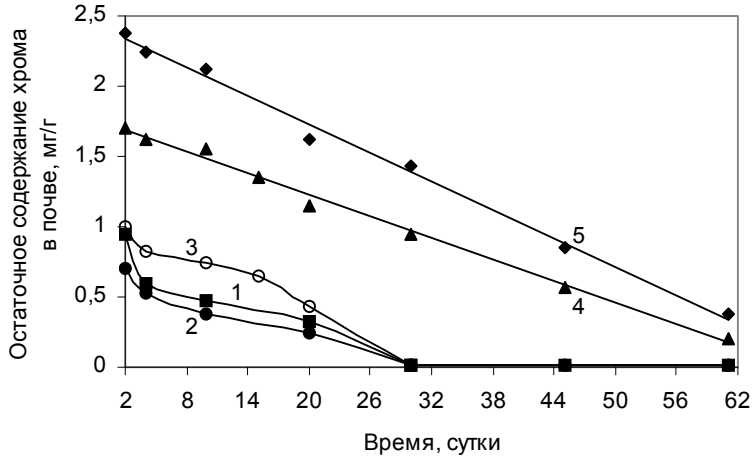

Рис. 3. Кинетика сорбции хрома из почвы сорбентами из коры сосны (уровень начального загрязнения почвы 2,5 мг/г; содержание сорбентов (фракция 0,5–1,0 мм) в почве 10 мас. %; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту): 1 сорбент исходный; 2 сорбент с NH_4NO_3; 3 сорбент с $CO(NH_2)_2$; 4 кора исходная; 5 почва без сорбента

Рисунок 3 демонстрирует, что внесение в почву исследуемых сорбентов приводит к значительному снижению остаточного содержания хрома уже в течение первых двух суток (кривые 1–3 и 5). При этом по своей сорбционной активности сорбенты располагаются в следующий ряд: сорбент с селитрой > сорбент исходный ≈ сорбент с мочевиной. В этом случае содержание хрома в почве снижается в 3,4, 2,5 и 2,4 раза соответственно по сравнению с почвой без сорбентов. Увеличение времени контакта сорбентов с почвой показывает, что наибольшую сорбционную активность в отношении хрома имеют исходный сорбент из коры сосны и сорбент, модифицированный NH_4NO_3.

Практически полное (на 99 % от исходного загрязнения) удаление хрома из почвы достигается через один месяц для всех исследуемых сорбентов. Важно отметить, что достигаемое остаточное содержание хрома (в среднем не более 0,01 мг/г) практически не зависит от природы модификатора и сохраняется на этом уровне достаточно долго – не менее 60 суток. Это создает резерв времени для проведения мероприятий по выделению отработанного сорбента из почвы или сбора слоя почвы с сорбентом с их последующим захоронением [1, 2].

Сравнение кривых 1 и 4 на рис. 3 позволяет говорить о том, что обработка коры сосны 1%-ным раствором NaOH позволяет существенно увеличить способность поглощать хром из загрязненной почвы. Вероятно, удаление из коры сосны щелочерастворимых веществ обеспечивает раскрытие пор, необходимых для транспорта ионов хрома в объем частиц сорбента (табл. 1).

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что в присутствии исследуемых сорбентов актуальная pH почвы изменяется от 6,0 до 6,8.

Известно, что в этом интервале pH хром сорбируется в виде анионов CrO_4^{2-}[17]. Очевидно, наблюдаемые различия в сорбции хрома исходным и модифицированными сорбентами определяются свойствами выбранных азотсодержащих веществ.

Таблица 2. Изменение pH загрязненной хромом почвы в присутствии сорбентов из коры сосны (уровень начального загрязнения почвы 2,5 мг/г; содержание сорбентов в почве 10 мас. %; содержание азотсодержащих веществ в сорбенте 5 % по азоту)

Сорбент	pH при различной продолжительности контакта сорбента с почвой			
	2 суток	10 суток	30 суток	60 суток
Нет	6,5 ± 0,1	6,4 ± 0,1	6,6 ±0,2	6,6 ± 0,2
Исходный сорбент	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,2	6,6 ± 0,2	6,7 ± 0,2
Сорбент с NH_4NO_3	6,2 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,4 ± 0,1	6,7 ± 0,2
Сорбент с $CO(NH_2)_2$	6,3 ± 0,1	6,5 ± 0,1	6,6 ± 0,2	6,8 ± 0,2

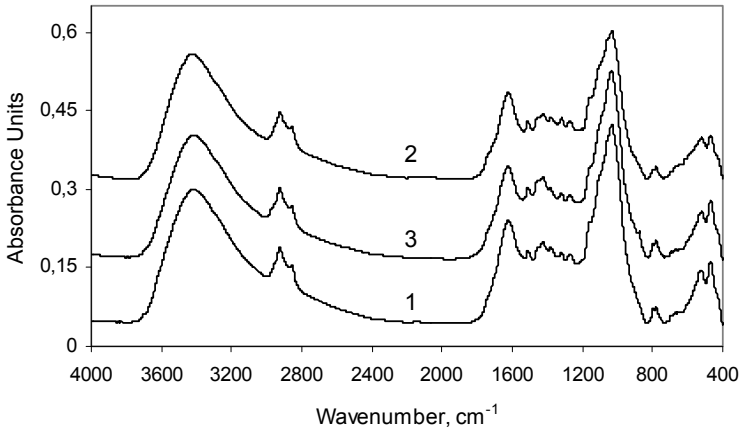

Рис. 4. ИК-спектры сорбентов из коры сосны через 1 месяц контакта с почвой, загрязненной хромом (уровень начального загрязнения почвы 2,5 мг/г; содержание сорбентов (фракция 0,5–1,0 мм) в почве 10 мас. %; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту): 1 исходный сорбент; 2 сорбент с NH_4NO_3;3 сорбент с $CO(NH_2)_2$

На рис. 4 приведены ИК-спектры сорбентов из коры сосны, выделенных из загрязненной хромом почвы, после их контакта в течение 1 месяца.

Следует отметить, что ИК-спектры исходного и модифицированных сорбентов имеют аналогичную спектральную картину. В спектрах модифицированных сорбентов отсутствуют полосы, характерные для групп CO, NH_2 и NO_3^- мочевины $CO(NH_2)_2$ и аммиачной селитры NH_4NO_3 в результате их перехода из матрицы сорбента в почвенные растворы. Очевидно, постепенное вымывание мочевины из сорбента приводит к увеличению его сорбционной активности в отношении хрома (рис. 3). Удаление ионов NO_3^- из сорбента, модифицированного аммиачной селитрой, может происходить как за счет ионного обмена на CrO_4^{2-}, так и в результате перехода в почву молекул NH_4NO_3.

В ИК-спектрах модифицированных сорбентов после контакта с загрязненной почвой не наблюдается сдвига каких-либо полос поглощения, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия ионов хрома с функциональными группами сорбентов (рис. 4).

Отметим, что только в спектре исходного сорбента после его контакта с почвой наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения, соответствующей валентными колебаниями OH-

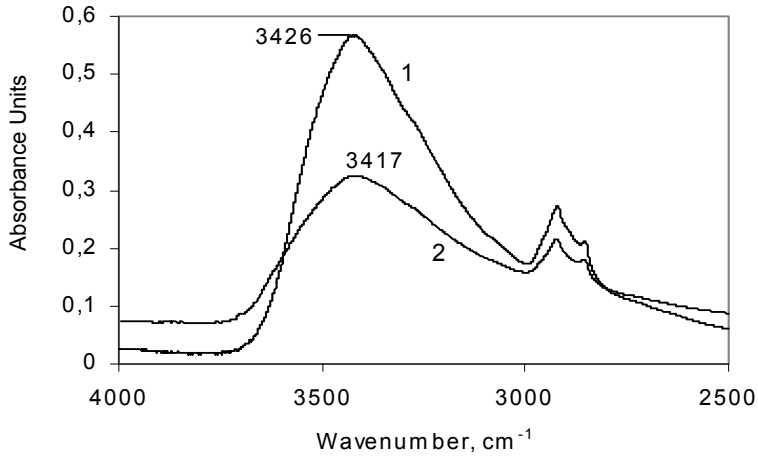

Рис. 5. Фрагмент ИК-спектров исходного сорбента до (1) и после (2) контакта с загрязненной почвой: уровень начального загрязнения почвы 2,5 мг/г; содержание сорбентов (фракция 0,5–1,0 мм) в почве 10 мас. %; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту

Таблица 3. Влияние содержания веществ-модификаторов на свойства сорбентов из коры сосны (фракция 0,5–1,0)

Сорбент	Содержание модификатора в сорбенте, мас.%	Остаточное содержание хрома в почве, мг/г		
		$C_{исх}(Cr^{6+})$ 0,5 мг/г	$C_{исх}(Cr^{6+})$ 2,5 мг/г	$C_{исх}(Cr^{6+})$ 17,0 мг/г
Сорбент, модифицированный NH_4NO_3	2,5 5,0 10,0	0,004/0,002 0,003/0,001 0,01/0,03	0,60/0,55 0,53/0,38 0,47/0,20	12,00/11,20 11,50/8,55 11,25/5,52
Сорбент, модифицированный $CO(NH_2)_2$	2,5 5,0 10,0	0,004/0,002 0,004/0,002 0,01/0,04	0,55/0,45 0,83/0,75 0,92/0,75	12,20/11,50 12,20/11,45 13,50/11,65
Исходный сорбент	0	0,004/0,001	0,60/0,48	12,20/11,25
Почва без сорбента		0,004/0,002	2,25/2,13	15,50/13,70

Примечание: $C_{исх}(Cr^{6+})$ исходная концентрация хрома в почве; данные в числителе и знаменателе остаточное содержание хрома в почве через 4 и 10 суток соответственно.

групп, с 3426 до 3417 см$^{-1}$. Это может быть обусловлено слабым взаимодействием ионов OH^- с CrO_4^{2-} (рис. 5).

Вероятно, наблюдаемое в экспериментах существенное снижение содержания хрома в почве через один месяц в присутствии сорбентов из коры сосны достигается в основном в результате его абсорбции пористой матрицей сорбентов.

Повышение содержания аммиачной селитры в сорбенте до 10 мас. % способствует снижению содержания хрома в почве, причем наибольший эффект достигается через 10 суток (табл. 3). Отметим, что положительный эффект наблюдается при исходной концентрации металла-поллютанта 2,5 и 17,0 мг/г. По достигаемому эффекту этот сорбент в два раза превосходит исходный сорбент из коры сосны.

Это обусловлено, вероятно, увеличением вклада ионного обмена в процессе удаления хрома из почвы сорбентом, модифицированным NH_4NO_3. При увеличении продолжительности контакта такого сорбента с влажной почвой до 10 суток происходит частичное удаление вещества-модификатора из его пористой матрицы. В результате увеличивается абсорбирующий объем частицы сорбента и доступ к группам NO_3^-, активным в ионообменных процессах.

Повышение содержания мочевины в сорбенте от 2,5 до 10,0 мас. % приводит к уменьшению содержания хрома в почве только через 10 суток, очевидно, за счет ее вымывания из матрицы сорбента. По достигаемому эффекту такие сорбенты существенно уступают исходному сорбенту. Очевидно, что применение мочевины в качестве модификатора нецелесообразно.

Следует отметить, что сорбенты, содержащие 10 мас. % селитры и мочевины, невозможно применять для очистки почвы, загрязненной хромом в количестве 0,5 мг/г. В этом случае содержание остаточного хрома в почве увеличивается по мере увеличения продолжительности ее контакта с сорбентами. Было установлено, что при таком уровне загрязнения почва сама способна хорошо сорбировать хром (табл. 3).

Известно, что применение азотсодержащих веществ (в частности удобрений) на слабозагрязненных почвах приводит к увеличению содержания в ней водорастворимых форм многих тяжелых металлов [2].

Подчеркнем, что исходная концентрация 2,5 и 17,0 мг/г хрома в почве моделирует достаточно высокий уровень загрязнения, характерный для крупных площадок хранения техногенных отходов (районы скопления рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома и др.) и аварийных ситуаций попадания металла в почву [11, 12].

Влияние количества сорбентов из коры сосны, вносимых в почву, на эффективность ее очистки от хрома при различных уровнях загрязнения, иллюстрирует табл. 4.

Так, применение сорбента, модифицированного аммиачной селитрой, в количестве 30 мас. % позволяет в течение короткого времени (за 4 суток) очистить почву от хрома на 99,9 и 97 % при начальном содержании хрома в почве 2,5 и 17,0 мг/г соответственно. Внесение в загрязненную почву исходного сорбента в таком же количестве менее эффективно только при содержании хрома 17,0 мг/г – степень очистки составляет 91 % (в случае содержания хрома 2,5 мг/г степень очистки равна 99 %). Было установлено, что увеличение продолжительности контакта сорбента с почвой до 10 суток обеспечивает очистку от хрома на 98 %.

Таблица 4. Влияние содержания сорбента в почве на сорбцию хрома (фракция сорбентов 0,5–1,0 мм; содержание модификатора в сорбенте 5 % по азоту; продолжительность 4 суток)

Сорбент	Содержание сорбента в почве, мас. %	Остаточное содержание хрома в почве, мг/г	
		$C_{исх}(Cr^{6+})$ 2,5 мг/г	$C_{исх}(Cr^{6+})$ 17,0 мг/г
Исходный сорбент	10	0,60	12,20
	20	0,14	6,50
	30	0,01	1,50
Сорбент, модифицированный NH_4NO_3	10	0,53	11,50
	20	0,01	3,25
	30	0,002	0,50

Примечание: $C_{исх}(Cr^{6+})$ начальная концентрация хрома в почве.

Рис. 6. Схема очистки почвы, загрязненной хромом, сорбентами из коры сосны

На рис. 6 приведена схема очистки загрязненной почвы с помощью сорбентов из коры сосны, которая предусматривает возможность разделения очищенной почвы от отработанного сорбента.

Сорбент смешивается с загрязненной почвой либо в полевых условиях его запахиванием, либо с уже снятой почвой в смесителях стационарного типа [7]. Затем увлажняется до 40–45 % и выдерживается в течение времени, которое рассчитывается на основании начального содержания хрома в почве. В этот период влажность поддерживают на заданном уровне. Для отделения очищенной почвы от сорбента готовят водную суспензию перемешиванием в течение 0,5–1 ч. Разделение почвы и сорбента происходит на ситах за счет разности их размеров, поскольку сорбент имеет размер частиц 0,5–1,0 мм. Водная суспензия под ситом менее 0,5 мм отстаивается. Воду сливают и в зависимости от содержания в ней хрома направляют на очистку (например, коагуляцией с последующим фильтрованием [16]). Очищенную воду используют для приготовления водных суспензий почвосмеси. При необходимости от фракции почвы более 1,0 мм остатки сорбента отсевают. Отработанный сорбент направляют на утилизацию (захоронение, сжигание и др.). Эксперименты на лабораторной установке объемом 1,5 дм^3 почвы (размер частиц от менее 0,125 до 5,0 мм) показали, что предлагаемый способ разделения позволяет получать не менее 90 % почвы, практически не содержащей водорастворимого хрома.

Заключение

В статье показана эффективность очистки почвы, сильнозагрязненной хромом (начальное содержание металла ≥ 2,5 мг/г), сорбентами из коры сосны. Исследования показали, что наибольшее снижение содержания в почве водорастворимого хрома (степень очистки не менее 99 %) достигается при использовании исходного сорбента из коры сосны и сорбента, модифицированного аммиачной селитрой. Установлено, что увеличение содержания аммиачной селитры в сорбенте до 10 мас. % приводит к увеличению его сорбционной активности в два раза по сравнению с исходным сорбентом. Установлено, что внесение исследованных сорбентов в за-

грязненную почву в количестве 20–30 мас. % позволяет сократить продолжительность очистки от хрома (на 99 %) до 4 суток.

Показано, что продолжительность инактивации хрома сорбентами из коры сосны составляет не менее 60 суток.

Предложена схема очистки почвы от загрязнений хромом, позволяющая отделять отработанный сорбент от очищенной почвы. Это позволяет возвращать в оборот не менее 90 % почвы.

Список литературы

1. Родионов А.И., Клушин В.К., Торочешников К.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.

2. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. 165 с.

3. Paasikallio A. Effect of biotite, zeolite, heavy clay, bentonite and apatite in the uptake of radiocensium by grass from peat soil // Plant and Soil. 1999. V. 206. № 2. P. 201–207.

4. Везенцев А.И., Трубицин М.А., Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева П.А. Сорбционная очистка почвы от тяжелых металлов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Естественные науки. 2008. Т. 3. № 6. С. 172–175.

5. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве. М.: Наука, 2006. 152 с.

6. Юрищева А.А., Кыдралиева К.А., Пукальчик М.А., Тимофеев М.А. и др. Нанокомпозитный сорбент для очистки природных сред и его экотоксикологическая оценка // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С. 50–53.

7. Патент РФ № 2177843. Очистка гетерогенного материала от загрязнений с помощью сорбционного агента / Бенес Эйвин. заявл. 17.11.1998.; опубл. 10.09.2000.

8. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности в процессах рекультивации почвы, загрязненной радиоактивными элементами // Экология и промышленность России. 2012. № 9. С. 56–57.

9. Патент РФ № 2080668. Экстрагент сорбент для очистки почвы / Макеев Б.А., Калиниченко А.Н., Леонтьев А.И. заявл. 13.07.1993; опубл. 27.05.1997.

10. Нагорный О.В., Соколова М.М., Вольхин В.В., Томчук Т.К., Ефимова А.Д. Мелиорант для восстановления почв, загрязненных хромат-ионами // Экология и промышленность России. 2011. № 10. С. 47–49.

11. Водяницкий Ю.Н. Экотоксикологическая оценка опасности тяжелых металлов и металлоидов в почве // Агрохимия. 2012. № 2. С. 75–84.

12. Водяницкий Ю.Н. Современные тенденции загрязнения почв тяжелыми металлами // Агрохимия. 2013. № 9. С. 88–96.

13. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 6. С 673–678.

14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

15. Котова Д.Л., Девятова Т.А., Крысанова Т.А., Бабенко Н.К., Крысанов В.Л. Методы контроля качества почвы: учеб. пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. 106 с.

16. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.; 1982. 168 с.

17. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома (VI) // Химическая промышленность. 1998. № 1. С. 22–24.

Purification of a Soil from Chromium Pollution by Sorbents from Pine Bark

Evgeniya V. Veprikova, Alexey V. Dybov, Irina V. Korolkova and Nikolai V. Chesnokov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50–24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

A possibility of soil purification from chromium by the sorbents from pine bark was shown. An influence of the particles size of sorbent, a nature and a quantity of the nitrogen contain modifying agents on purification effectivity of soil from metal was studied. It was established, that application of the sorbents on a hail polluted soils (content of chromium ≥ 2,5 mg/g) allow to achieve the removal of a soluble chromium up to 97–99 %. Residual content of the chromium in soil persist at the achieved level no less than two-month. A scheme of sorbent separation from soil after purification was suggested.

Keyword: purification, chromium, soil, pine bark, sorbent, ammonium nitrate, carbamide.