

УДК 504.054

*Шарипов Николай Сергеевич; студент Набережночелнинского института  
Казанского Федерального Университета, гр. 3161111;  
nickolay.sharipov@mail.ru.*

*Харлямов Д.А., доцент, к.х.н., Набережночелнинский институт ФГАОУ ВПО  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»,  
kharlyamov@gmail.com.*

### **ЭМИССИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В ВОДНУЮ ФАЗУ**

*Аннотация: В данной статье исследовался процесс эмиссии тяжелых металлов  
продукта переработки нефтесодержащего отхода в водную фазу при помощи  
водных и ацетатно-аммонийных вытяжек. В результате работы сделаны  
выводы о том, что размещение таких отходов на незащищенной почве под  
действием почвенных фильтрационных вод может иметь место существенное  
загрязнение ландшафта подвижными формами тяжелых металлов продуктов  
пиролиза.*

*Ключевые слова: ТМ – тяжелые металлы; ППНО – продукт переработки  
нефтесодержащих отходов; АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия; ВВ –  
водная вытяжка; АА – ацетатно-аммонийная вытяжка; ПВ – поверхностные  
воды; НПО – нижний предел обнаружения; ПДК – предельно-допустимая  
концентрация*

Совершенствование системы обращения с углеродсодержащими отходами предполагает переход от складирования и захоронения продуктов первичной переработки нефтесодержащих отходов к технологиям возвращения полезных компонентов отходов в ресурсооборот за счет получения из отходов товарных продуктов [1].

Многопрофильное предприятие, осуществляющее такие этапы управления отходами как сбор, вывоз, сортировка, реализация вторичных ресурсов, захоронение компонентов, непригодных для утилизации [2], получает твердые продукты пиролиза некоторых нефтесодержащих отходов (ППНО) 4 класса опасности, характеризующиеся определенным потенциалом полезных свойств.

Применение ППНО для изготовления продукции с полезными свойствами предусматривает природоохранное обоснование [3,4], составной частью

которого является анализ водных вытяжек на предмет эмиссии тяжелых металлов из образцов ППНО в жидкую фазу.

Целью работы является определение содержания тяжелых металлов (ТМ) в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках ППНО. Количественный химический анализ элементов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптико-эмиссионном спектрометре «Agilent 720» с горизонтально ориентированной плазмой с аксиальным обзором, что обеспечивает наибольшую чувствительность анализа [5] (погрешность измерения  $\pm 25\%$ ).

Таблица 1

Массовая концентрация элемента ( $C^3$ ) в водной и аммонийно-ацетатной вытяжках продукта пиролиза нефтесодержащих отходов

| Показатель                     |         | $C^3, \text{мг/дм}^3$ |               |                             |               |
|--------------------------------|---------|-----------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
|                                |         | Водные вытяжки        |               | Ацетатно аммонийные вытяжки |               |
| Масса навески на объем вытяжки |         | 1 гр в 100 мл         | 5 гр в 100 мл | 1 гр в 100 мл               | 5 гр в 100 мл |
| Влажность, %                   |         | 13,4                  |               |                             |               |
| рН, ед. рН                     |         | 4,69                  | 4,71          | -                           | -             |
| №                              | Элемент | $C^3, \text{мг/дм}^3$ |               |                             |               |
| 1                              | Al      | < 0,0001*             | 0,009         | 4,60                        | 26,9          |
| 2                              | Ba      | < 0,00003             | 0,003         | 0,124                       | 0,441         |
| 3                              | Be      | < 0,00001             | < 0,00001     | < 0,00001                   | < 0,00001     |
| 4                              | Cd      | < 0,00005             | < 0,00005     | < 0,00005                   | < 0,00005     |
| 5                              | Co      | < 0,0002              | 0,002         | 0,078                       | 0,415         |
| 6                              | Cr      | < 0,00015             | < 0,00015     | 0,059                       | 0,258         |
| 7                              | Cu      | < 0,0003              | < 0,0003      | < 0,0003                    | < 0,0003      |
| 8                              | Fe      | < 0,0001              | < 0,0001      | 22,4                        | 94,5          |
| 9                              | Mn      | < 0,00003             | 0,028         | 0,654                       | 2,89          |
| 10                             | Mo      | < 0,0005              | < 0,0005      | < 0,0005                    | < 0,0005      |
| 11                             | Ni      | < 0,0003              | < 0,0003      | 0,125                       | 0,467         |
| 12                             | Sb      | < 0,002               | < 0,002       | < 0,002                     | < 0,002       |
| 13                             | Se      | < 0,002               | < 0,002       | < 0,002                     | < 0,002       |
| 14                             | Si      | 0,079                 | 0,406         | < 0,001                     | < 0,001       |
| 15                             | Sr      | 0,009                 | 0,040         | 0,150                       | 0,799         |
| 16                             | Ti      | < 0,0001              | < 0,0001      | < 0,0001                    | < 0,0001      |
| 17                             | V       | < 0,0002              | < 0,0002      | < 0,0002                    | < 0,0002      |
| 18                             | Zn      | 0,012                 | 0,053         | 12,7                        | 49,1          |
| 19                             | Ca      | 5,35                  | 26,8          | 168                         | 761,21        |
| 20                             | B       | < 0,0001              | 0,060         | 0,046                       | 0,229         |
| 21                             | Mg      | 0,807                 | 3,78          | 6,61                        | 28,22         |
| 22                             | Ag      | < 0,0003              | < 0,0003      | < 0,0003                    | < 0,0003      |

| Показатель         |    | $C^3, \text{мг/дм}^3$ |          |                             |          |
|--------------------|----|-----------------------|----------|-----------------------------|----------|
|                    |    | Водные вытяжки        |          | Ацетатно аммонийные вытяжки |          |
| 23                 | Tl | < 0,0015              | < 0,0015 | < 0,0015                    | < 0,0015 |
| 24                 | As | < 0,001               | < 0,001  | < 0,001                     | 0,0038   |
| $\Sigma^n C$       |    | 6,27                  | 31,23    | 215,17                      | 965,34   |
| $\Sigma^k C(>НПО)$ |    | 6,26                  | 31,22    | 215,16                      | 965,33   |
| $\Sigma^6 C$       |    | 6,26                  | 31,18    | 214,58                      | 962,72   |

Примечание: \* знак «<» приведен у численного значения концентрации, отвечающего нижнему пределу обнаружения элемента в случаях, когда элемент не обнаруживается методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

В таблице 1 приведены результаты количественного химического анализа водной и аммонийно-ацетатной вытяжек продукта пиролиза нефтесодержащих отходов, полученных 30-ти минутным встряхиванием 4-х суспензий: 1 г ППНО в 100 мл дистиллированной воды, 5 г ППНО в 100 мл воды; 1 г ППНО в 100 мл аммонийно-ацетатного буфера и 5 г ППНО в 100 мл аммонийно-ацетатного буфера.

Влажность образцов ППНО находится в пределах допустимых значений. Среда водных вытяжек слабокислая, что отвечает химической природе процесса пиролиза углеродсодержащих отходов.

Литературные данные по нижнему пределу обнаружения ТМ методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и предельно допустимым концентрациям ТМ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого (ПВ) и культурно-бытового водопользования ( $ПДК_{ПВ}$ )[6] даны в таблице 2 и использованы для расчетов величин, характеризующих экологическую опасность продукта пиролиза.

Для сравнительной оценки объемов эмиссии тяжелых металлов в водные среды по уравнениям (1)-(3) рассчитали суммы массовой концентрации элементов в вытяжках:  $\Sigma^n C$  – сумма концентраций  $C^3$  всех 24-х исследуемых металлов;  $\Sigma^k C(>НПО)$  – сумма  $C^3$  элементов, концентрация металлов которых превышает НПО,  $\Sigma^6 C$  – сумма  $C^3$  шести приоритетных элементов с превышением НПО по концентрациям в вытяжках:

$$\Sigma^n C = \Sigma(C^n_n) = C^3(\text{Э}_1) + C^3(\text{Э}_2) + \dots + C^3(\text{Э}_{(n-1)}) + C^3(\text{Э}_n) \quad (1)$$

$$\Sigma^k C(>\text{НПО}) = \Sigma(C^n_n) = C^3(\text{Э}_a) + C^3(\text{Э}_b) + \dots + C^3(\text{Э}_{(k-1)}) + C^3(\text{Э}_k) \quad (2)$$

$$\Sigma^6 C = \Sigma^6(C^3_6) = C^3(\text{Э}_c) + C^3(\text{Э}_d) + C^3(\text{Э}_e) + C^3(\text{Э}_f) + C^3(\text{Э}_g) + C^3(\text{Э}_h) \quad (3)$$

где  $C^3$  – массовая концентрация элемента (Э), или металла, определенная методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС);  $n$  – количество анализируемых в работе элементов в вытяжках методом АЭС;  $k$  – количество анализируемых в вытяжках методом АЭС элементов с массовой концентрацией, превышающей НПО;  $a, b, \dots, k < n$  – индексы для элементов с массовой концентрацией тяжелого металла, превышающей НПО;  $c, d, e, f, g, h < n$  – индексы для шести приоритетных элементов с массовой концентрацией тяжелого металла, превышающей НПО, для которых величины  $C^3$  превышают  $C^3$  остальных элементов; НПО – нижний предел обнаружения.

Таблица 2

Нижний предел обнаружения элементов ( $C_{\text{НПО}}(\text{Э})$ ) методом атомно-эмиссионного определения на ОСП «Agilent 720», предельно-допустимая концентрация воды объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК<sub>ПВ</sub>).

| №  | Э  | $C_{\text{НПО}}(\text{Э})^a$ , мг/дм <sup>3</sup> | ПДК <sub>ПВ</sub> <sup>б</sup> , мг/дм <sup>3</sup> |
|----|----|---|---|
| 1  | 2  | 3   | 4   |
| 1  | Al | 0,0001  | 0,2   |
| 2  | Ba | 0,00003   | 0,7   |
| 3  | Be | 0,00001   | 0,0002  |
| 4  | Cd | 0,00005   | 0,001   |
| 5  | Co | 0,0002  | 0,1   |
| 6  | Cr | 0,00015   | 0,05  |
| 7  | Cu | 0,0003  | 1   |
| 8  | Fe | 0,0001  | 0,3   |
| 9  | Mn | 0,00003   | 0,1   |
| 10 | Mo | 0,0005  | 0,25  |
| 11 | Ni | 0,0003  | 0,1   |
| 12 | Sb | 0,002   | 0,05  |
| 13 | Se | 0,002   | 0,01  |
| 14 | Si | 0,001   | 10  |
| 15 | Sr | 0,00001   | 7   |
| 16 | Ti | 0,0001  | 0,1   |
| 17 | V  | 0,0002  | 0,1   |
| 18 | Zn | 0,0002  | 1   |
| 19 | Ca | 0,00001   | 3,5   |
| 20 | B  | 0,00010   | 0,5   |
| 21 | Mg | 0,00001   | 50  |
| 22 | Ag | 0,0003  | 0,05  |

|    |    |  |  |
|----|----|--|--|
| №  | Э  | $C_{\text{НПО}}(\text{Э})^{\text{а)}$ , мг/дм <sup>3</sup> | $\text{ПДК}_{\text{ПВ}}^{\text{б)}$ , мг/дм <sup>3</sup> |
| 23 | Тl | 0,0015   | 0,0001   |
| 24 | As | 0,001  | 0,01   |

Примечание: а) данные взяты из источника [7]; б) данные источника [6].

Данные таблицы 1 по суммам концентраций элементов в вытяжках использованы для оценки влияния содержания твердой фазы в суспензиях с водной и аммонийно-ацетатной фазой, а также воздействия аммонийно-ацетатной добавки на эмиссию элементов в составе отвечающих им соединений из твердой в жидкую фазу, для чего рассчитали соответствующие отношения сумм концентраций (таблица 3).

Таблица 3

Изменения в суммах концентраций элементов при переходе от суспензии (1 г в 100 мл) к суспензии (5 г в 100 мл), а также от водной вытяжки (ВВ) к аммонийно-ацетатной вытяжке

| Отношение сумм концентраций                             | Водная вытяжка (ВВ) | Аммонийно-ацетатная вытяжка (АА) |
|---|---------------------|----------------------------------|
| $\frac{\Sigma^n C(5:100)}{\Sigma^n C(1:100)}$           | 4,98                | 4,49                             |
| $\frac{\Sigma^k C(5:100)}{\Sigma^k C(1:100)}$           | 4,99                | 4,49                             |
| $\frac{\Sigma^6 C(5:100)}{\Sigma^6 C(1:100)}$           | 4,98                | 4,49                             |
| Отношение сумм концентраций                             | Суспензия 1:100     | Суспензия 5:100                  |
| $\frac{\Sigma^n C_{\text{AA}}}{\Sigma^n C_{\text{ВВ}}}$ | 34,32               | 30,91                            |
| $\frac{\Sigma^k C_{\text{AA}}}{\Sigma^k C_{\text{ВВ}}}$ | 34,37               | 30,92                            |
| $\frac{\Sigma^6 C_{\text{AA}}}{\Sigma^6 C_{\text{ВВ}}}$ | 34,28               | 30,88                            |

Увеличение содержания твердой фазы в водной суспензии в 5 раз приводит к увеличению минерализации водной вытяжки практически в пять раз (4,98-4,99). Подобное изменение в суспензии с аммонийно-ацетатной средой обуславливает рост эмиссии всех элементов в жидкую фазу в 4,5 раза.

При переходе от водной вытяжки к аммонийно-ацетатной вытяжке минерализация жидкой фазы при встряхивании 1 г ППО в 100 мл жидкости

увеличивается в 34 раза (34,28-34,37), при встряхивании суспензии 5 г ППНО в 100 мл – в 31 раз (30,88-30,92).

Отсюда следует, что увеличение количества продукта пиролиза в суспензии, что равносильно относительному уменьшению объема жидкости, то есть экономии дистиллированной воды или аммонийно-ацетатного буферного раствора, приводит к кратному увеличению количества вымываемых тяжелых металлов. Можно предположить, что деминерализация твердых тел, подобных продукту пиролиза, зависит не только и не столько от количества однократно взятой жидкости, сколько от кратности встряхивания с декантацией используемой суспензии. Подвижные формы элементов ППНО количественно (в 31-34,5 раз) разнятся при сравнении ВВ и АА в пользу буферного раствора, причем разница слабо зависит от содержания твердой фазы в суспензии. Для более эффективного вымывания тяжелых металлов из ППНО лучше использовать аммонийно-ацетатный буфер в сравнении с дистиллированной водой, если не принимать во внимание природоохранные аспекты образования сточных вод.

При увеличении содержания в суспензии твердых частиц ППНО возрастает в вытяжках ВВ и АА количество элементов с концентрацией, превышающий нижний предел обнаружения (таблица 4).

Таблица 4

Изменения в суммах концентраций элементов при переходе от суспензии (1 г в 100 мл) к суспензии (5 г в 100 мл), а также от водной вытяжки (ВВ) к аммонийно-ацетатной вытяжке

| Вытяжка | Суспензия | Количество Э с $C^Э > НПО^a)$ | Приоритетные Э с наибольшей $C^Э^a)$                     |
|---------|-----------|-------------------------------|--|
| ВВ      | 1:100     | 5                             | <b>Ca, Mg, Si, Zn, Sr</b>                                |
| ВВ      | 5:100     | 10                            | <b>Ca, Mg, Si, B, Zn, Sr, Mn, Al, Ba, Co</b>             |
| АА      | 1:100     | 12                            | <b>Ca, Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Sr, Ni, Ba, Co, Cr, B</b>     |
| АА      | 5:100     | 13                            | <b>Ca, Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Sr, Ni, Ba, Co, Cr, B, As</b> |

Примечание: а) по данным таблицы 1.

Приоритетные по массовой концентрации ряды элементов для вытяжек ВВ и АА заметно отличаются. Изменение приоритетности при изменении количества твердой фазы в отдельности для ВВ и АА в суспензиях не значительны (ВВ) или отсутствуют (АА).

Анализ данных таблиц 3 и 4 позволяет утверждать, что качественное и количественное определение подвижных элементов в твердых сыпучих материалах по результатам анализа одной вытяжки может привести к ошибочным выводам. Более достоверные данные получаются при анализе серии вытяжек, полученных из твердого сыпучего материала образованием суспензий с разными значениями количества взятой твердой фазы на фиксированный объем жидкости и многократным встряхиванием суспензий с декантацией воды.

Оценка экологической опасности ППНО может быть выполнена на основании расчетов превышения нормативных показателей качества вод водных объектов ( $ПДК_{ПВ}$ ).

Кратность превышения предельно допустимой концентрации определяемого элемента в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках ППНО вычисляли по формуле:

$$\mathcal{K}_{ПВ} = \frac{C^э}{ПДК_{ПВ}} \quad (4),$$

где  $C^э$  – массовая концентрация химического элемента в пересчете на простое вещество в водной и ацетатно-аммонийной вытяжках ППНО;  $ПДК_{ПВ}$  – предельно допустимая концентрация ТМ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПВ) [6].

Результаты расчетов  $\mathcal{K}_{ПВ}$  по измеренным значениям  $C^э$  в водных и аммонийно-ацетатных вытяжках для суспензий 1 г и 5 г на 100 мл воды приведены в таблице 5.

Для оценки экологической опасности анализируемых тяжелых металлов для вод ПВ рассчитали по уравнениям (5-7) следующие суммы  $\mathcal{K}$ :  $\Sigma^n \mathcal{K}$  – сумма  $\mathcal{K}^э$  всех 24-х исследуемых металлов;  $\Sigma^k \mathcal{K}$  (>НПО) – сумма  $\mathcal{K}^э$  элементов, концентрация металлов которых превышает НПО,  $\Sigma^6 \mathcal{K}$  – сумма  $\mathcal{K}^э$  шести приоритетных элементов с превышением НПО по концентрациям в вытяжках:

$$\Sigma^n \mathcal{K} = \Sigma(\mathcal{K}^э_n) = \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_1) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_2) + \dots + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_{(n-1)}) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_n) \quad (5)$$

$$\Sigma^k \mathcal{K} (>НПО) = \Sigma(\mathcal{K}^э_n) = \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_a) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_b) + \dots + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_{(k-1)}) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_k) \quad (6)$$

$$\Sigma^6 \mathcal{K} = \Sigma^6(\mathcal{K}^э_6) = \mathcal{K}^э(\mathcal{K}_c) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_d) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_e) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_f) + \mathcal{K}^э(\mathcal{A}_g) + \mathcal{K}^э_{ВВ}(\mathcal{A}_h) \quad (7)$$

где  $\mathcal{K}^{\circ}$  – это  $\mathcal{K}_{\text{ПВ}}$ , рассчитанные по уравнению (4);  $n$  – количество анализируемых в работе элементов в вытяжках методом АЭС;  $k$  – количество анализируемых в вытяжках методом АЭС элементов с массовой концентрацией, превышающей НПО;  $a, b, \dots, k < n$  – индексы для величин  $\mathcal{K}^{\circ}$  элементов с массовой концентрацией тяжелого металла, превышающей НПО;  $c, d, e, f, g, h < n$  – индексы для величин  $\mathcal{K}^{\circ}$  шести приоритетных элементов с массовой концентрацией тяжелого металла, превышающей НПО, для которых величины  $\mathcal{K}^{\circ}$  превышают  $\mathcal{K}^{\circ}$  остальных элементов; НПО – нижний предел обнаружения.

В водной вытяжке 1 г ППНО в 100 мл дистиллированной воды с содержанием больше нижнего предела обнаружения методом атомно-эмиссионной спектроскопии количественно определили всего 5 элементов (табл.4), при этом несущественное превышение норматива имеет место только для одного элемента – Са. Следовательно, одно процентные водные суспензии ППНО не представляют значимой опасности для вод водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Но при увеличении содержания в суспензии ППНО в пять раз (5 г ППНО на 100 мл воды) в водной фазе обнаруживаются десять элементов, которые в порядке увеличения  $\mathcal{K}$  располагаются в ряд: Ва, Sr, Co, Si, Al, Zn, Mg, В, Mn, Са. ПДК<sub>ПВ</sub> превышаетя по-прежнему одним металлом – кальцием. В то же время сумма коэффициентов концентрации по приоритетным элементам возрастает в 5 раз с  $\Sigma^5$  (1г в 100мл) = 1,6 до  $\Sigma^5$  (5г в 100мл) = 8,2 преимущественно за счет кальция. Поскольку кальций не относится к токсичным элементам, воздействие на воду с данным видом пользования такого относительного количества ППНО не является критичным.

Однако в АА буфере суммы  $\mathcal{K}$  (табл.5) отражают большую экологическую опасность ППНО в водных средах с проявлением буферных или комплексообразующих свойств.

Соотношения сумм коэффициентов концентраций подвижных элементов ППНО в разных вытяжках представлены в таблице 6.



Аналогично данным таблице 3 по суммам концентраций увеличение содержания твердой фазы в водной суспензии в 5 раз приводит к увеличению

Таблица 5.

Коэффициент концентрации элемента в вытяжке относительно предельно допустимой концентрации ТМ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

| №                        | Показатель                     | $K_{ПВ}$       |               |                             |               |
|--------------------------|--------------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|---------------|
|                          |                                | Водные вытяжки |               | Ацетатно аммонийные вытяжки |               |
|                          | 1                              | 2              | 3             | 4                           | 5             |
|                          | Масса навески на объем вытяжки | 1 гр в 100 мл  | 5 гр в 100 мл | 1 гр в 100 мл               | 5 гр в 100 мл |
| 1                        | Al                             | < 0,0005*      | 0,0438        | 23,0                        | 134           |
| 2                        | Ba                             | < 0,000043*    | 0,00369       | 0,177                       | 0,630         |
| 3                        | Be                             | < 0,050*       | < 0,050*      | < 0,050*                    | < 0,050*      |
| 4                        | Cd                             | < 0,050*       | < 0,050*      | < 0,050*                    | < 0,050*      |
| 5                        | Co                             | < 0,0020*      | 0,0152        | 0,775                       | 4,15          |
| 6                        | Cr                             | < 0,0030*      | < 0,0030*     | 1,19                        | 5,16          |
| 7                        | Cu                             | < 0,0003*      | < 0,0003*     | < 0,0003*                   | < 0,0003*     |
| 8                        | Fe                             | < 0,00033*     | < 0,00033*    | 74,7                        | 315           |
| 9                        | Mn                             | < 0,0003*      | 0,2790        | 6,54                        | 28,9          |
| 10                       | Mo                             | < 0,002*       | < 0,002*      | < 0,002*                    | < 0,002*      |
| 11                       | Ni                             | < 0,0030*      | < 0,0030*     | 1,25                        | 4,67          |
| 12                       | Sb                             | < 0,040*       | < 0,040*      | < 0,040*                    | < 0,040*      |
| 13                       | Se                             | < 0,200*       | < 0,200*      | < 0,200*                    | < 0,200       |
| 14                       | Si                             | 0,00793        | 0,0406        | < 0,0001                    | < 0,0001      |
| 15                       | Sr                             | 0,00124        | 0,0058        | 0,0214                      | 0,114         |
| 16                       | Ti                             | < 0,001*       | < 0,001*      | < 0,001*                    | < 0,001*      |
| 17                       | V                              | < 0,002*       | < 0,002*      | < 0,002                     | < 0,002*      |
| 18                       | Zn                             | 0,0117         | 0,0527        | 12,7                        | 49,1          |
| 19                       | Ca                             | 1,53           | 7,67          | 47,9                        | 217           |
| 20                       | B                              | < 0,0002*      | 0,1202        | 0,0922                      | 0,458         |
| 21                       | Mg                             | 0,0161         | 0,0756        | 0,132                       | 0,564         |
| 22                       | Ag                             | < 0,006*       | < 0,006*      | < 0,006*                    | < 0,006*      |
| 23                       | Tl                             | < 0,001*       | < 0,001*      | < 0,001*                    | < 0,001*      |
| 24                       | As                             | < 0,010*       | < 0,010*      | < 0,010*                    | 0,0377        |
| $\Sigma^n K_{ПВ}$        |                                | 1,95           | 8,67          | 168,84                      | 760,76        |
| $\Sigma^k K_{ПВ} (>НПО)$ |                                | 1,62           | 8,31          | 168,48                      | 760,41        |
| $\Sigma^6 K_{ПВ}$        |                                | 1,62           | 8,24          | 166,09                      | 749,79        |

Примечание: \* знак «<» приведен у численного значения коэффициента концентрации, отвечающего нижнему пределу обнаружения элемента в случаях, когда элемент не обнаруживается методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

негативного воздействия ППНО на ПВ, что количественно выражается в увеличении всех трех сумм примерно в 4,5-5 раз. Соответственно, экологическая опасность АА вытяжки значительно превышает таковую

Таблица 6

Изменения в суммах коэффициентов концентраций элементов при переходе от суспензии (1 г в 100 мл) к суспензии (5 г в 100 мл), а также от водной вытяжки (ВВ) к аммонийно-ацетатной вытяжке

| Отношение сумм концентраций   | Водная вытяжка (ВВ) | Аммонийно-ацетатная вытяжка (АА) |
|---|---------------------|----------------------------------|
| 1   | 2                   | 3                                |
| $\frac{\sum^n \mathcal{K}_{ПВ}(5:100)}{\sum^n \mathcal{K}_{ПВ}(1:100)}$ | 4,45                | 4,51                             |
| $\frac{\sum^k \mathcal{K}_{ПВ}(5:100)}{\sum^k \mathcal{K}_{ПВ}(1:100)}$ | 5,13                | 4,51                             |
| $\frac{\sum^6 \mathcal{K}_{ПВ}(5:100)}{\sum^6 \mathcal{K}_{ПВ}(1:100)}$ | 5,09                | 4,51                             |
| Отношение сумм концентраций   | Суспензия 1:100     | Суспензия 5:100                  |
| $\frac{\sum^n \mathcal{K}_{ПВ(АА)}}{\sum^n \mathcal{K}_{ПВ(ВВ)}}$       | 86,58               | 87,75                            |
| $\frac{\sum^k \mathcal{K}_{ПВ(АА)}}{\sum^k \mathcal{K}_{ПВ(ВВ)}}$       | 104,00              | 91,51                            |
| $\frac{\sum^6 \mathcal{K}_{ПВ(АА)}}{\sum^6 \mathcal{K}_{ПВ(ВВ)}}$       | 102,52              | 90,99                            |

водной вытяжки – суммы  $\mathcal{K}$  для аммонийно-ацетатной вытяжки в 86-104 раза больше таковых для ВВ. Этому соответствуют (табл.7) как возрастание количества элементов со сверхнормативным содержанием в АА вытяжках в сравнении с ВВ от 1 до 7-8, так и изменения в списке приоритетных элементов.

Таблица 7

Изменения в суммах концентраций элементов при переходе от суспензии (1 г в 100 мл) к суспензии (5 г в 100 мл), а также от водной вытяжки (ВВ) к аммонийно-ацетатной вытяжке

| Вытяжка | Суспензия | Количество Э с $\mathcal{K}_{ПВ} > 1$ <sup>а)</sup> | Приоритетные Э с наибольшей $C^{Э а)}$        |
|---------|-----------|---|---|
| 1       | 2         | 3   | 4   |
| ВВ      | 1:100     | 1   | Ca, Mg, Zn, Si, Sr                            |
| ВВ      | 5:100     | 1   | Ca, Mn, B, Mg, Zn, Al, Si, Co, Sr, Ba,        |
| АА      | 1:100     | 7   | Fe, Ca, Al, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, Ba, Mg, B, Si |
| АА      | 5:100     | 8   | Fe, Ca, Al, Zn, Mn, Cr, Ni, Co, Ba, Mg, B, Si |

Примечание: а) по данным таблицы 5.

Исследование эмиссии загрязняющих элементов в аммонийно-буферный раствор важно, поскольку при размещении на недостаточно обустроенных полигонах ППНО может контактировать с почвой, где почвенные воды в большей степени способствуют миграции подвижных форм элементов в жидкую фазу, поскольку содержат активные ингредиенты, взаимодействующие с металлами и их ионами. Такие воды моделируют аммонийно-ацетатными буферными растворами, трансфер в которые элементов в составе подвижных форм можно исследовать в лабораторных условиях посредством встряхивания суспензии ППНО в аммонийно-буферном (АА) буфере. Для обеих суспензий 1 и 5 г в 100 мл жидкости АА вытяжки ППНО исследованы для суспензий 1 и 5 г в 100 мл жидкости. Ацетатно-аммонийные вытяжки ППНО отличаются значительно большей эмиссией исследованных элементов в сравнении с водными, а следовательно контактирование твердых продуктов пиролиза с буферной или комплексобразующей жидкой средой приведет к большему загрязнению компонентов окружающей среды. Загрязнение почвенной влаги под воздействием ППНО может происходить в десятки раз интенсивнее, чем воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Ряды приоритетности элементов в порядке возрастания  $\mathcal{K}$  для этих двух суспензий:

а) 1г в 100 мл буфера (количественно определено 12 элементов, из которых 8 с превышением  $ПДК_{пв}$ ): Sr, В, Mg, Ba, Co, Cr, Ni, Mn, Zn, Al, Ca, Fe;

б) 5г в 100 мл буфера (количественно определено 13 элементов, из которых 8 с превышением  $ПДК_{пв}$ ): As, Sr, В, Mg, Ba, Co, Cr, Ni, Mn, Zn, Al, Ca, Fe.

Это означает, что для обезвреживания или для безопасного использования твердых продуктов пиролиза с целью изготовления из них продукции с полезными свойствами необходимо прежде извлечь из ППНО

присутствующие в подвижной форме такие металлы, как Fe, Zn, Ni, Cr. Если ППНО использовать в качестве добавки в строительные материалы, то Ca и Al, входящие в связующие компоненты, извлекать нет необходимости.

Таким образом, загрязнения воды тяжелыми металлами водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования твердым продуктом пиролиза нефтесодержащих отходов является малозначительным, хотя и возрастает с увеличением количества ППНО, воздействующего на водную фазу. Превышение норматива по содержанию металлов в воде имеет место только для кальция.

Однако, эмиссия тяжелых металлов в аммонийно-ацетатный буферный раствор по массе возрастает в 30-35 раз, а по коэффициентам концентрации в 95-100 раз. Следовательно, что при размещении таких отходов на незащищенной почве под действием почвенных фильтрационных вод может иметь место существенное загрязнение ландшафта подвижными формами тяжелых металлов продуктов пиролиза. Для обезвреживания перед размещением на полигонах или дальнейшей переработкой ППНО достаточно промыть аммонийно-ацетатным буферным раствором.

#### Список литературы

1. Бахонина Е.И. Современные технологии переработки нефтешламов// Башкирский химический журнал. Утилизация отходов. - 2015. - С. 124-132.
2. Интернет-ресурс: Поволжская экологическая компания. <https://ecocompany.ru/> (Дата обращения: 01.10.2019).
3. Интернет-ресурс: Камбулова Е.А., Попов В.Г. Переработка отработанных нефтепродуктов с получением вторичных материальных ресурсов// Интернет-журнал «Отходы и ресурсы». – 2019. <https://resources.today/PDF/04ECOR219.pdf> (Дата обращения: 01.10.2019).
4. Интернет-ресурс: Медведев А.В. Исследование возможности применения метода пиролиза для утилизации нефтяных отходов. – 2014.

<https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vozmozhnosti-primeneniya-metoda-piroliza-dlya-utilizatsii-neftyanyh-otvodov> (Дата обращения: 01.10.2019).

5. Интернет-ресурс: Оптико-эмиссионные спектрометры ИСП Agilent серии 700. Руководство пользователя. <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/8510230100-Russian.pdf> (дата обращения: 01.10.2019).

6. Интернет-ресурс: Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.1.5.1315-03.htm> (дата обращения: 01.10.2019).

7. Интернет-ресурс: Лаборант. Промышленная группа. Agilent 720-ES (США). <http://www.laborant.net/catalog.aspx/00007909> (дата обращения: 18.11.2019).

---

*Sharipov Nikolay Sergeevich; Student of Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga) Federal University, Group №3161111; [nickolay.sharipov@mail.ru](mailto:nickolay.sharipov@mail.ru).*

*Kharlyamov Davir Afgatovich assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University, [kharlyamov@gmail.com](mailto:kharlyamov@gmail.com).*

#### ***EMISSION OF HEAVY METALS OF THE OIL-CONTAINING WASTE PRODUCT IN THE WATER PHASE***

*Abstract: In this paper, we investigated the emission process of heavy metals from the oil-containing waste product into the water phase using water and acetate-ammonium extracts. As a result of this work we figured, that the placement of this kind of waste on unprotected soil can cause significant landscape pollution under the influence of soil filtration waters by mobile forms of heavy metals of pyrolysis products.*

*Key words: HM – Heavy metals; OCWP – Oil-containing waste product; AES – Atomic-emission spectroscopy; WE – Water extract; SW – Surface waters; LDL – Lower detection limit; MPC – Maximum-permissible concentration.*