

УДК 502.174.1
В 95

ВИЯВЛЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ТВЕРДОМУ ЗАЛИШКУ ПРОДУКТІВ БАГАТОКОНТУРНОГО ЦИРКУЛЯЦІЙНОГО ПІРОЛІЗУ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО АНАЛІЗУ

Г.Г. Трохименко, канд. біол. наук, доц.;
Л.М. Маркіна, канд. техн. наук, доц.;
Д.О. Цимбал, старш. лаборант, аспірант;
Н.В. Циганюк, аспірантка

Національний університет кораблебудування, м. Миколаїв

Анотація. Наведені дані про накопичення важких металів (ВМ) у твердих побутових відходах, які є джерелом отримання альтернативного палива. Для виявлення ВМ у твердому залишку багатоконтурного циркуляційного піролізу використаний метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Наведена методика підготовки проб для роботи на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М1. Проведені дослідження підтвердили наявність ВМ у твердому залишку.

Ключові слова: багатоконтурний циркуляційний піроліз, твердий залишок, важкі метали, атомно-абсорбційна спектрофотометрія.

Аннотация. Приведены данные о накоплении тяжелых металлов (ТМ) в твердых бытовых отходах, которые являются источником получения альтернативного топлива. Для выявления ТМ в твердом остатке многоконтурного циркуляционного пиролиза использован метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Приведена методика подготовки проб для работы на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115-М1. Проведенные исследования подтвердили наличие ТМ в твердом остатке.

Ключевые слова: многоконтурный циркуляционный пиролиз, твердый остаток, тяжелые металлы, атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

Abstract. The accumulation of heavy metals (HM) in municipal solid waste, which is the source of alternative fuel was considered. To determine of HM in the solid waste of multicircuit circulatory pyrolysis the method of atomic absorption spectrophotometry was used. The method of sample preparation for the work on atomic absorption spectrophotometer C-115-M1 was developed. The concentration of HM in the solid waste was confirmed.

Keywords: multicircuit circulatory pyrolysis, solid waste, heavy metals, atomic absorption spectrophotometry.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Екстенсивний характер розвитку продуктивних сил суспільства обумовив зростання інтенсивності й масштабів антропогенного впливу на природне середовище. Важкі метали потрапляють у навколишнє середовище в основному внаслідок промислового виробництва. Значна їх частина міститься в твердих побутових відходах (ТПВ). На сьогодні одним з найперспективніших методів переробки ТПВ є метод багатоконтурного циркуляційного піролізу (БЦП). За технологією БЦП утворюються твердий та рідкий залишок, а також газ. У твердому залишку міститься 96% важких металів. Оскільки твердий залишок має високу теплотворну здатність та може використовуватися як альтернативне паливо, то визначення токсичних металів є актуальною проблемою.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

У даний час спостерігається залежність людства від запасу вуглеводневих палив, які є вичерпними. Отже, необхідно знайти спосіб отримання палив

не тільки шляхом переробки природних вуглеводнів. Перспективним вирішенням цієї проблеми є виробництво альтернативного виду палива з сухої частини ТПВ методом БЦП: пластмасові пляшки, посудогосподарські вироби, канцелярські товари та ін. [5]. Українськими вченими здійснюється розробка технології газифікації біомаси та ТПВ. Провідними фахівцями Національного університету кораблебудування досліджується ряд нових екологічно безпечних технологій, в основі яких лежить БЦП [4, 5]. Учені Чорноморського державного університету імені Петра Могили розробляють програму SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition), яка допомагає автоматизувати даний процес. Важливими компонентами, які можуть вплинути на якість палива, є важкі метали. Тому розробка методики виявлення їх у твердій фракції технологій БЦП є актуальною.

МЕТА РОБОТИ — визначення концентрації важких металів (Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn) у твердому залишку процесу багатоконтурного циркуляційного піролізу за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115-М1.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Одними з найбільш токсичних хімічних забруднювачів на сьогодні є важкі метали. Вони надходять до навколишнього середовища як з природних, так і з антропогенних джерел. Основна їх частина міститься у відходах металургійної промисловості, сільськогосподарських, промислових та побутових відходах. Питання переробки різних видів відходів та можливість їх енергетичного використання як альтернативного палива є актуальними в наш час. Запропонована технологія БЦП [4] дозволяє шляхом багаторазового повернення важкої реакційної маси в реактор досягти повного перетворення вихідної різномірної високомолекулярної сировини. При цьому утворюються тверді та рідкі продукти, а також гази.

Твердий залишок застосовується як тверде альтернативне паливо, також при очищенні стічних вод та як сорбент.

У переважній більшості технологій утилізації відходів ВМ концентруються у твердому залишку, золі або шлаку. Виходячи з цього *задачею даної роботи* є розробка методики виявлення ВМ у твердому залишку продуктів БЦП методом атомно-абсорбційного аналізу.

Багатоконтурний циркуляційний піроліз — високоефективний метод екологічно безпечної утилізації органічної частини ТПВ [1]. Проте вологість вхідної сировини не повинна перевищувати 12%.

Технологія БЦП є складовим компонентом технологічної лінії процесу екопірогенезису.

Екопірогенезис (ЕПГ) — процес термічної утилізації твердих побутових відходів, який об'єднує два різних процеси: БЦП сухих органічних відходів без доступу кисню і газифікацію вологих органічних відходів з обмеженим доступом кисню при взаємному змішуванні їх вихідних потоків із забезпеченням одержання екологічно безпечного нетрадиційного рідкого та газоподібного палива.

Методи БЦП та ЕПГ поєднують у собі позитивні якості низько- й високотемпературного піролізу та електропіролізу, але при цьому відсутні відповідні недоліки [4].

Твердий залишок, який утворюється після БЦП, аналізувався на вміст ВМ методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Методика роботи. Атомно-абсорбційна спектрометрія — це метод визначення мікрокількостей речовин у складних багатокомпонентних системах і об'єктах. З ряду інших інструментальних засобів цей метод вирізняється рідкісним поєднанням переваг: межа виявлення низьких концентрацій елемента, висока селективність, можливість визначення великої кількості елементів, добра відтворюваність, мінімально необхідний об'єм проби, порівняно невелика вартість обладнання [3]. Це привело до того, що на даний час атомно-абсорбційна спектрометрія

є основним, а часто й базисним методом при визначенні вмісту металів в об'єктах навколишнього середовища, продовольчій сировині й продуктах харчування, чорних та кольорових металах і сплавах, ґрунтах та ін.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз — метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан. Випромінювання від джерела світла, проходячи через пари речовини на частотах, які збігаються із частотою переходу електрона з основного рівня на найбільш близький до нього, поглинається (резонансна лінія). За ступенем послаблення інтенсивності спектральних ліній досліджуваного елемента визначають його концентрацію у зразку. Інтенсивність поглинання світла за методом атомної абсорбції визначається за законом Бугера–Ламберта–Бера

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k l C,$$

де D — оптична густина (абсорбція); I_0 — вихідна інтенсивність збуджуючого світла; I — інтенсивність світла, що пройшло через зразок; k — коефіцієнт поглинання; l — товщина шару поглинання; C — концентрація елемента, який визначається.

Коефіцієнт поглинання k , пропорційний ймовірності резонансного переходу, не залежить від температури. Для атомізації проби необхідна температура приблизно 2000...3000°С [3].

Найбільш поширений на практиці полумєний варіант методу атомно-абсорбційного аналізу, в якому використовується проста апаратура і забезпечуються найшвидші та високоточні вимірювання.

Недоліками полумєного варіанта є низька ефективність застосування проби при великій її витраті, незадовільні межі виявлення багатьох елементів, фактична неможливість визначення елементів у порошкоподібних і компактних твердих пробах.

На базі лабораторії Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова створений експериментальний стенд для встановлення концентрацій ВМ, до складу якого входить атомно-абсорбційний спектрофотометр типу С-115-М1 (рис. 1).

Прилад С-115-М1 — прецизійний високоавтоматизований пристрій, який забезпечує відтворюваність умов вимірювань, автоматичне введення проб і реєстрацію результатів вимірювання (рис. 2).

Введення проб у поглинаючу зону полум'я здійснюють різними прийомами. Розчини розпилюють (зазвичай у полум'я) за допомогою пневматичних розпилювачів, рідше — ультразвукових. Лише 5...15% найбільш дрібних крапель аерозолу надходить у полум'я, а інша частина відсівається у змішувальній камері й виводиться у стік. Максимальна концентрація твердої речовини в розчині зазвичай

не перевищує 1%. В іншому випадку відбувається інтенсивне відкладення солей у соплі пальника.

Гнучкість методу атомної абсорбції виявляється і відносно типів аналізованих зразків. Сьогодні з використанням даного методу можна аналізувати як високочисті водні й органічні розчини, так і води з морською солоністю та розсоли. Метод успішно застосовується для аналізу як легкорозчинних металів і сплавів, так і об'єктів, які достатньо важко перевести в розчин: шлаки, кераміка, гірські породи, мінерали, нафтопродукти та ін. Дуже широко метод використовується для аналізу екологічних об'єктів: природних і стічних вод, ґрунтів, рослин, біологічних тканин і рідин, кормів, продуктів харчування, атмосферних викидів, побутового та технічного пилу тощо. Прямому аналізу легко піддаються газоподібні проби. Застосовуючи спектрометрію абсорбції, можна вивчати атомний та іонний склад плазми, проводити різноманітні фізико-хімічні дослідження, зокрема для визначення довідкових термодинамічних даних тиску атомної пари над металами, сплавами, оксидами й іншими об'єктами дослідження [2].

Результат аналізу в атомно-абсорбційній спектрометрії залежить головним чином від числа збуджених атомів, яке у відомих межах порівняно мало змінюється з температурою. Це зменшує ефекти взаємного впливу компонентів проби на аналітичний сигнал [3].

Для визначення концентрації ВМ у зразках твердого залишку БЦП на атомно-абсорбційному спектрофотометрі була розроблена наступна методика. Якісне та кількісне визначення складу продуктів БЦП проводиться за схемою аналізу вугілля з попереднім озоненням. Під хімічним складом твердого залишку БЦП розуміють вміст у ньому основних оксидів: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , Mn_3O_4 . Хімічний склад твердого залишку визначають за допомогою загальноприйнятих хімічних та фізико-хімічних методів аналізу силікатних порід.

Твердий залишок аналізують з двох наважок. В одній наважці послідовно визначають SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_3O_4 та ін., у другій — Na_2O і K_2O . Перший крок аналізу — розкладання твердого залишку з метою переведення в розчин елементів, що визначаються. Першу наважку сплавають із содою при $950\text{--}1000^\circ\text{C}$, другу — розкладають кислотами.

Таблиця 1. Вміст шкідливих речовин у твердій фракції [4]

Компоненти	Фактичне значення, мг/л	Гранично-допустима концентрація (ГДК) СанПін 4630–88	Результат (по відношенню до нормативів)
Цинк	0,005	1,00	Відповідає
Мідь	0,015	1,00	Те ж
Нікель	0,010	0,10	- -
Свинець	0,010	0,03	- -
Кобальт	0,050	0,10	- -



Рис. 1. Спектрофотометр С-115-М1

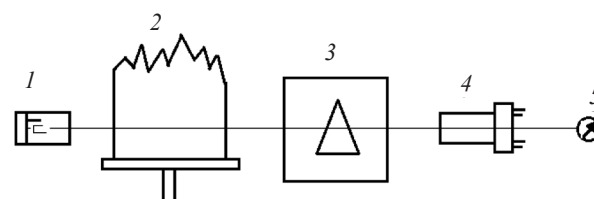


Рис. 2. Принципова схема полуменевого атомно-абсорбційного спектрометра: 1 — джерело випромінювання; 2 — полум'я; 3 — монохроматор; 4 — фотопомножувач; 5 — реєструючий прилад

Першу наважку обробляють концентрованою соляною кислотою для переведення в іонний стан усіх елементів, крім Si. Визначення Al, Fe, Ca, Ti, Mg, Cu, Cr, Na, K, Ni, Zn, Pb полягає в наступному. Зразок нагрівають при 800°C протягом 2 год. Потім сплавають з тетраборатом Li у графітовому тиглі при 950°C протягом 15 хв. Бусину сплаву поміщають у тефлоновий тигель із 5 мл 3М соляної кислоти, 2 мл 2М азотної кислоти і 10 мл води. Потім необхідно прокип'ятити до повного розчинення і фільтрувати у колбу на 50 мл. Розчин доводять до мітки дистильованою водою і визначають кількість елементів атомно-абсорбційним методом згідно зі стандартною методикою (табл. 1).

Проведений експеримент підтвердив наявність важких металів у твердому залишку при утилізації відходів методом БЦП. На рис. 3 указані результати аналізу твердого залишку на мідь.

У результаті аналізу твердого фракції на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М1

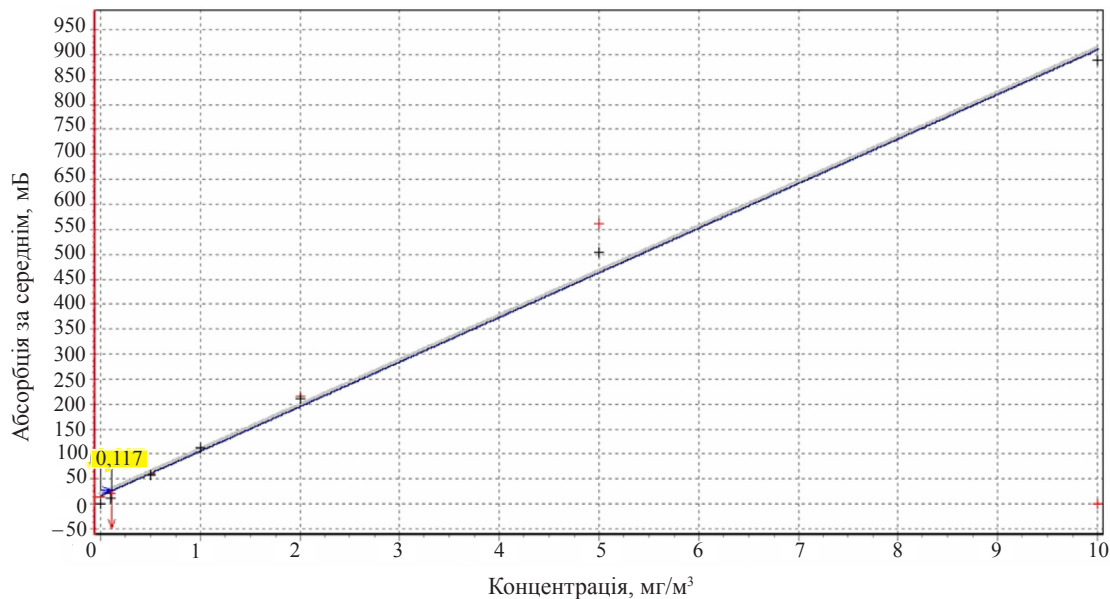


Рис. 3. Градувальний графік на мідь

підтвердилася наявність Fe, Cu, Ni, Mg. Також виявлені сліди Pb і Al, проте в твердому залишку відсутній V. Установлена концентрація міді, яка дорівнює 0,11655 мг/дм³, не перевищує встановлені ГДК у ґрунті.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження підтверджують наявність важких металів у твердій фракції залишків продуктів

БЦП. Установлені концентрації не перевищують значення ГДК та відповідають нормам СанПін 4630–88. Найкращим методом для виявлення ВМ вважається атомно-абсорбційний метод, оскільки він дозволяє встановлювати низьку межу виявлення концентрацій елемента, має високу селективність та можливість визначення великої кількості елементів, добру відтворюваність, мінімально необхідний об'єм проби, порівняно невелику вартість обладнання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] **Алемасов, А. С.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия [Текст] : учеб. пособие / А. С. Алемасов, И. А. Шевчук. — Донецк, 2003. — 327 с.
- [2] Атомно-абсорбционная спектрометрия [Текст] : учеб. пособие / Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, Н. К. Бабенко, В. А. Крысанова. — Воронеж, 2005. — 31 с.
- [3] **Крешков, А. П.** Основы аналитической химии [Текст] : 3 т. / А. П. Крешков. — М. : Химия, 1976. — Т. 1. Теоретические основы. — 472 с. ; Т. 2. Теоретические основы. Количественный анализ. — 480 с. ; Т. 3. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — 472 с.
- [4] **Маркіна, Л. М.** Модельные исследования переработки органических отходов методом многоконтурного пиролиза с получением альтернативного топлива [Текст] / Л. М. Маркіна // Зб. наук. пр. НУК. — Миколаїв : НУК, 2008. — № 4 (421). — С. 101–109.
- [5] **Рижков, С. С.** Аналіз процесу регулювання потоків у циркуляційній системі багатоконтурного циркуляційного піролізу [Електронний ресурс] / С. С. Рижков, Л. М. Маркіна // Електронне видання «Вісник Національного університету кораблебудування». — Миколаїв : НУК, 2010. — № 1. — Режим доступу: <http://eu/nuos.edu.ua>.

© Г. Г. Трохименко, Л. М. Маркіна, Д. О. Цимбал, Н. В. Циганюк,
Надійшла до редколегії 16.02.2012

Статтю рекомендує до друку член редколегії Вісника НУК
д-р техн. наук, проф. С. С. Рижков

Статтю розміщено у Віснику НУК № 2, 2012