



SILICINIO SAPROPELIO NAUDOJIMAS SUNKIESIEMS METALAMS ŠALINTI IŠ TIRPALO

Rūta BIRGĖLAITĖ¹, Vaidotas VALSKYS², Gytautas IGNATAVIČIUS³

Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

El. paštas: ¹rutabirgelaite@gmail.com; ²vaidas.valskys@gmail.com; ³gytautas.ignatavicius@gf.vu.lt

Santrauka. Gausūs natūralios organinės medžiagos – sapropelio, kurio sudėtyje yra daug įvairių cheminių elementų, – ištekliai turi didelį potencialą būti panaudoti įvairiose srityse. Šiuo metu šie gausūs ištekliai nėra plačiai naudojami, nes atlikta labai nedaug sapropelio įvairios cheminės sudėties tyrimų. Straipsnyje nagrinėjama silicinio sapropelio kaip sorbento geba sorbuoti sunkiuosius metalus iš tirpalo, priklausomai nuo laiko ir sunkiųjų metalų koncentracijos tirpale. Atlikus sorbcijos tyrimus, sunkiųjų metalų koncentracijos matuotos sausame sapropelio mėginyje, naudojant *Thermo Scientific Niton® XL2* serijos rentgeno spindulių fluorescencinį spektrometrą (RFS). Taip pat sunkiųjų metalų koncentracijos matuotos tirpale naudojant atominės absorbcijos spektrometrą *AAAnalyst 200* (AAS). AAS tyrimus atliko atestuota UAB „Vilniaus vandenys“ geriamojo vandens laboratorija. Gauti sapropelio sorbcinės talpos tyrimų rezultatai analizuojami sudarant adsorbcinės talpos kreives bei metalo jonų pašalinimo efektyvumo kreives. Taip pat rezultatai buvo palyginti su pradine sunkiųjų metalų koncentracija sapropelyje ir užsienio autorių naudotų sorbentų sorbcinėmis savybėmis. Atlikus tyrimus gautas 97,4 % sorbento-sapropelio pašalinimo efektyvumas sorbuojant šviną ir 97,24 % sorbuojant cinką. Tyrimų rezultatų paklaida patikrinta lyginant išmatuotą sorbento talpą su apskaičiuotąja. Švino adsorbcinės talpos paklaida siekia 4–9 mg/kg, o cinko 1–14 mg/kg.

Reikšminiai žodžiai: sunkieji metalai, Pb, Zn, sapropelis, sorbcinė talpa.

Įvadas

Tarša sunkiaisiais metalais yra svarbi ir aktuali problema visame pasaulyje. Skirtingai nei organiniai teršalai, sunkieji metalai yra biologiškai neskaidūs ir ilgai išlieka aplinkoje. Tarša sunkiaisiais metalais trikdo ekosistemų stabilumą, kelia grėsmę rūšinei įvairovei, žmonių sveikatai, augalams ir gyvūnams (Babel, Kurniawan 2003; Bigler 2007; Jang *et al.* 2005; Pehlivan *et al.* 2008).

Į aplinką sunkieji metalai dideliais kiekiais patenka iš gamtinių (pvz., pirminės medžiagos dūlėjimas) ir antropogeninių (pvz., deginant iškastinį kurą, transporto priemonių išmetamosios dujos, pramoninės atliekos, lietaus nuotekos ir kt.) šaltinių. Visa tai emisijos metu patenka į orą, o paskui nusėda ir patenka į dirvožemį, gyvenamąsias teritorijas ir vandens telkinius. Sunkieji metalai gali užteršti ir gruntinius vandenis. Pavyzdžiui, sunkiojo metalo cinko (Zn) perteklius gamtoje yra toksiškas. Jis susidaro iš antropogeninių šaltinių: metalo pramonės įmonių, kalnakasybos. Hidroekosistemose cinkas adsorbuojasi ant nelygių paviršių, kaupiasi nuosėdose, taip pat yra akumuluojamas augalų, dumblių, smulkių vandens organizmų, žuvų. Gyvuosiuose organizmuose akumuliavęsis cinkas įsitraukia į organizme vykstančias svarbias baltymų sintezės

reakcijas ir sukelia toksinius efektus (Filippelli *et al.* 2006; Kovalenko, Adeeva 2009; Speteliūnaitė 2009; Bakšienė 2011; Stankevičia *et al.* 2012).

Ekosistemoms vienas iš pavojingiausių sunkiųjų metalų yra švinas (Pb). Šis sunkusis metalas pasižymi stipriomis toksinėmis savybėmis, tai taip pat yra vienas iš pavojingiausių nutekamųjų vandenų komponentų. Nuotekų vandens terpe Pb jonai gali migruoti į paviršinius, gruntinius ir požeminius vandenis ir taip išplisti dideliu atstumu (Obodo 2004; Singanan, Peters 2013; Stankevičia *et al.* 2014; Valavanidis *et al.* 2006).

Minėti sunkieji metalai yra patvarūs ir toksiški, jų skilimo pusperiodis gana ilgas, todėl jie linkę kauptis organizmuose ir sukelti neigiamus padarinius (Bayat 2002; Brannvall 2006; Yadanaparthi *et al.* 2009; Cesur, Baklaya 2007).

Sunkiesiems metalams pašalinti iš vandens technologai įprastai naudoja gana brangias medžiagas, kurios reikalauja gana daug išteklių. Taip pat naudojamos įvairios cheminės medžiagos, kurioms jungiantis gali susidaryti rūgštys. Vis dėlto ne visi nuotekų valymo metodai yra kenksmingi. Pastaraisiais metais gausėja tyrimų, kai sunkiesiems metalams pašalinti iš užterštų telkinių yra

naudojamos natūralios kilmės medžiagos – sorbentai (Lim *et al.* 2015; Kiran *et al.* 2009; Salam *et al.* 2011).

Sorbentai vandeniniuose tirpaluose sorbuoja sunkiuosius metalus. Praėjus atitinkamam sorbcijos laikui, per kurį sunkieji metalai yra pašalinami iš tirpalo, filtravimo būdu sorbentas atskiriamas nuo tirpalo. Sorbentais pasirinktos medžiagos būna įvairios, įvairi ir šių sorbentų sorbcinė talpa sunkiesiems metalams: kompostas, mėšlas, žoliniai augalai, kokosų kevalų milteliai, riešutų lukštai, įvairūs pelenai, vynuogių išspaudos, eukaliptų žievė, mangrovės žievė, paprastosios pušies pjuvenos ir kt. specifinės medžiagos. Tai veiksminga ir ekonomiškai efektyvi alternatyva tradiciniams, sudėtingiems bei kenksmingiems nuotekų valymo metodams (Meunier *et al.* 2003; Stylianou *et al.* 2007; Stankevica *et al.* 2013).

Sorbcijos metodas yra patraukli nuotekų valymo technologija, nereikalaujanti didelių sąnaudų ar sudėtingo mėginių paruošimo, ypač jei naudojamos natūralios bei gausios aplinkoje medžiagos. Viena iš tokių medžiagų, pasižyminčių sorbcinėmis savybėmis, yra ežerų sapropelis (Kalugin *et al.* 2007; Mikulionienė, Baležentienė 2009).

Sapropelis yra biologinių procesų medžiaga, susiformavusi ežerų dugne per tūkstančius metų nuo paskutinio apledėjimo. Pagal kilmę sapropelis gali būti organinis, kalkinis, silicinis arba mišrus. Sausoje medžiagoje gali būti 79,8–90,8 % organinių medžiagų. Sapropelyje randama hidrolizuotų mikroelementų bei metalų – Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mo, Zn, Se; B, Br, C, J, N, P, S, Si ir kt. (Reddy *et al.* 2014; Vaičiukynienė *et al.* 2009).

Sapropelyje esantys organiniai koloidai pasižymi maža filtracija, lipnumu bei dideliu vandens imlumu, todėl gali absorbuoti didelį vandens kiekį. Dėl šių sapropelio savybių, kurios šiuo metu nėra plačiai iširtos, siekiant platesnio sapropelio panaudojimo galimybių pradedami atlikti įvairūs tyrimai su skirtingos cheminės sudėties sapropeliu Latvijoje bei Rusijoje. Šių tyrimų duomenys parodė, kad skirtingos sudėties sapropelis gali būti pritaikomas įvairiose srityse (Bogush *et al.* 2013; Kovalenko, Adeeva 2009; Stankevica *et al.* 2012).

Nors Lietuvos uždumblėjusiuose ežeruose yra susikaupę daugiau kaip 5,8 mlrd m³ sapropelio, tačiau Lietuvoje įvairios cheminės sudėties sapropelio tyrimų yra atlikta labai nedaug, taip pat šie gausūs išteklių nėra plačiai naudojami (Bakšienė, Ciunys 2007; Wong *et al.* 2013; Zhu *et al.* 2007).

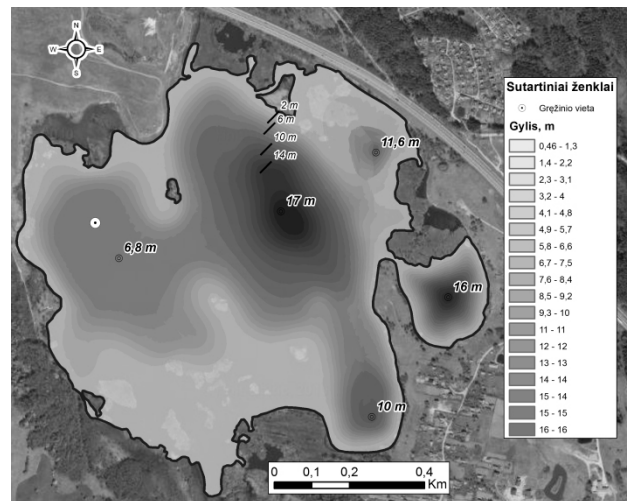
Šio darbo tikslas – iširti sapropelio sorbcinę talpą sorbuojant sunkiuosius metalus iš tirpalo priklausomai nuo laiko ir sunkiųjų metalų koncentracijos tirpale. Atlikus sorbcijos tyrimus išmatuoti koncentracijas sausame sapropelio mėginyje naudojant rentgeno spindulių fluorescencinį spektrometrą ir tirpale – naudojant atominės absorbcijos spektrometrą. Gautus

rezultatus palyginti su pradine sunkiųjų metalų koncentracija sapropelyje ir užsienio autorių atliktų tyrimų rezultatais. Sorbcinės talpos testuose tiriami vieni pavojingiausių ir į nuotekų vandenis galintys patekti sunkieji metalai – Pb ir cinkas.

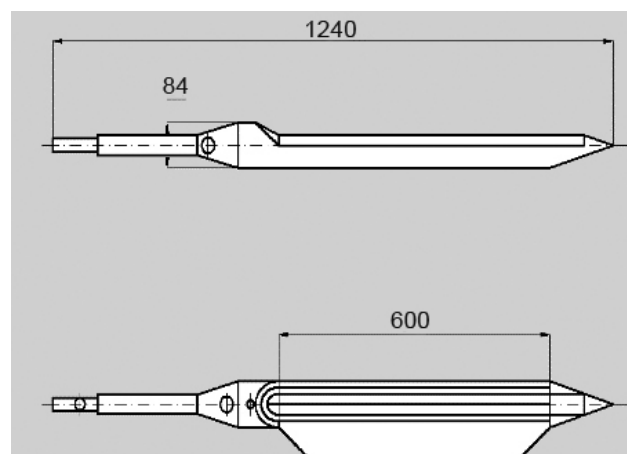
Tyrimų metodika

Mėginių ėmimas. Ežeruose sapropelio mėginių ėmimas turi būti išdėstomas orientuojant pagrindinę profilio liniją pagal giliausias ežero vietas (depresijas). Išdėsčius mėginių ėmimo vietas, jos susiejamos su konkrečiais geografiniais objektais arba pažymimos naudojantis GPS (*Global Positioning System*) navigacine sistema.

Tinkamai gręžinio vietai parinkti buvo sudarytas skaitmeninis batimetrinis Didžiulio ežero planas, naudojantis senaisiais batimetriniais planais ir lauko išvykų metu atliktais gylių matavimais (1 pav.). Parinkta 6,8 m gylio duobė, kurioje sedimentacinės sąlygos visuose ežero vystymosi etapuose turėjo būti tolygios. Pasiektas 3,8 m



1 pav. Didžiulio ežero batimetrinis planas ir gręžinio vieta
Fig. 1. Bathymetric map of Didžiulis lake and borehole location



2 pav. Grunto ėmiklis su apsaugine sklende
Fig. 2. Sediment sampler with safety valve

gylio sapropelio klotų sluoksnius. Atsižvelgiant į sapropelio drėgmės kiekį, kuris kinta nuo 70 iki 90 %, buvo imamas pakankamas kiekis sapropelio siekiant atlikti sorbcinės talpos tyrimus. Tokio gylio sapropelio klotai šiame ežere susiformavo kur kas seniau negu prieš 1000 metų, todėl nebuvo veikiami antropogeninės veiklos.

Ežerų sapropelio mėginiai imami nerūdijančiojo plieno nedažytu grunto ėmikliu (2 pav.). Surinkti mėginiai laikomi plastikiniuose maišeliuose, nurodomas klotų gylis ir mėginio paėmimo data.

Sapropelio mėginių paruošimas. Surinkti mėginiai transportuojami į laboratoriją, kur dedami į „petri“ lėkšteles ir džiovinami džiovinimo krosnyje 110 °C temperatūroje iki pastovios masės. Išdžiovinti mėginiai susmulkinami (sutriniami) porceliano grūstuvėje iki vienalytės masės. Gauta masė sijojama pro 2,00 mm, 250 μm ir 125 μm tinklelius. Gautas filtratas dedamas į specialias paruoštas analizei kapsules, kurios įdedamos į spektrometrą.

Paruoštos kapsulės tiriamos *Thermo Scientific Niton® XL2* serijos rentgeno spindulių fluorescenciniu spektrometru. Iš viso tirtos 28 cheminių elementų (As, Hg, Cd, Ba, Sb, Sn, Ag, Pd, Zr, Sr, Rb, Pb, Se, Au, Zn, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, ir S) koncentracijos. Šis metodas taikytas siekiant nustatyti pradines cheminių elementų koncentracijas sapropelyje ir po filtracijos eksperimentų, pakartotinai paruošus sorbentą. Parinktas maksimalus 600 sekundžių matavimo laikas, kad rezultatai būtų pasikartojantys ir patikimi. Bendra tyrimų paklaida – ne didesnė kaip 5 %.

Eksperimentinė dalis. Sorbcijos eksperimentai buvo atliekami naudojant švino nitrata (Pb(NO₃)₂) ir cinko sulfatą (ZnSO₄·7H₂O). Pradiniai metalų jonų tirpalai buvo paruošti aukšto grynumo metalų druskas tirpinant dejonizuotame vandenyje. Gautas tirpalų koncentracijos – 5 mg/L Pb ir 5 mg/L Zn. Šios koncentracijos pasirinktos remiantis panašiu užsienio autorių tyrimu – analizuojant sorbentų sorbcijos talpą sunkiesiems metalams, kai sorbentais pasirinktos medžiagos: kalcitas, ceolitas, smėlis ir geležies drožlės (Reddy *et al.* 2014). Sorbcijos eksperimentui naudojami 200 mL (5mg/L Pb) ir 200 mL (5mg/L Zn) tirpalai bei 5 g paruošto sapropelio.

Tirpalai su sapropeliu maišomi magnetinėje maišyklėje 300 apm greičiu. Viso eksperimento metu buvo stebimas pH, kuris matuotas potenciometrinio metodu, naudojant InoLab pH7110. Prietaisas prieš kiekvieną 2 val. trukmės testą buvo kalibruojamas naudojant 4,01 ir 7,01 buferinius tirpalus. Atlikti sorbcijos testai: 2 min.; 10 min.; 20 min.; 30 min.; 50 min.; 60 min.; 120 min. ir 240 min. išlaikymo trukmės. Po išlaikymo sorbentui atskirti iš tirpalo mišinys filtruotas pro stiklo pluošto filtrinį popierių naudojant

mechaninį siurbliuką. Sorbentas (sapropelis) džiovinamas 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Išdžiovintas mėginys trinamas porceliano grūstuvėje, gauta masė dedama į specialias kapsules, kurios įstatomos į rentgeno fluorescencinį spektrometrą. Nustatomos visų elementų koncentracijos, kurios nurodytos mėginių paruošimo skyriuje. Tuo pat metu paimami 50 ml filtrato mėginiai, kurie fiksuojami 70 % HNO₃. Taip pat paruošiama kontrolė – 5 mg/L sunkiųjų metalų koncentracijos dejonizuotame vandenyje tirpalas. Mėginiai tiriami atominės absorbcijos spektrometru *AAAnalyst 200*.

Adsorbcijos talpa. Siekiant nustatyti, kiek efektyvūs buvo adsorbcijos tyrimai, taikoma adsorbcijos talpos formulė:

$$Q = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_1} \right), \quad (1)$$

čia Q – adsorbcijos talpa, kuri pasiekta eksperimento metu (mg/g); C_0 – pradinė metalo koncentracija tirpale (mg/L); C_e – pusiausvyrinė metalo koncentracija tirpale (mg/L); C_1 – adsorbento koncentracija (g/L);

Šalinimo efektyvumas. Metalų šalinimo efektyvumas apskaičiuotas pagal formulę:

$$X = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \%, \quad (2)$$

čia X – šalinimo efektyvumas (%); C_0 – pradinė koncentracija tirpale (mg/L); C_{eq} – pusiausvyrinė metalo koncentracija tirpale (mg/L).

Rezultatai ir jų analizė

Sorbento cheminė ir fizinė sudėtis. Silicinio sapropelio organinės dalies kiekis siekia 16,84 %, mineralinės – 83,16 %. Drėgmės kiekis sudaro 76,97 % visos masės. Rezultatai rodo, kad sapropelis, kuris yra naudojamas kaip sorbentas, yra silicinis, nes didžiąją dalį sausos sapropelio masės sudaro mineralinė dalis. Silicinio sapropelio tyrimų rezultatai pateikiami 1 lentelėje.

Daugiausiai tiriamajame sapropelyje randama kalcio – 319006,11 mg/kg. Sapropelyje taip pat aptinkama ir kitų natūralios kilmės elementų: kalio, cinko, chromo ir t. t., tačiau jų kiekiai yra kur kas mažesni. Elementai, kurių tarša reglamentuojama aplinkos ministro įsakymu „Dėl paviršinių vandens telkinių tvarkymo reikalavimų aprašo patvirtinimo“, neviršija didžiausios leistinos koncentracijos (DLK). Didžiausia koncentracija pasižymi Zn 16,90 mg/kg, tačiau ši koncentracija yra beveik 18 kartų mažesnė nei DLK – 300 mg/kg. Kadangi sapropelis nepasižymi padidėjusiomis sunkiųjų metalų koncentracijomis, galimai yra tinkamas sunkiesiems metalams šalinti iš tirpalo.

1 lentelė. Saproelio fizinė ir cheminė sudėtis

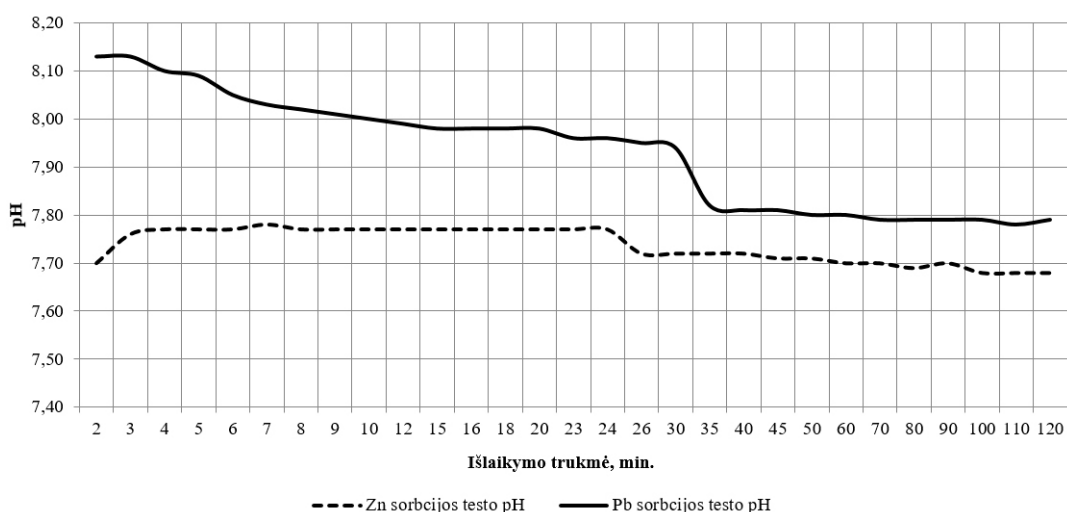
Table 1. Physical and chemical composition of sapropel

Sorbentas	Dalelių dydis, μm	Drėgmės kiekis, %	Organinė dalis, %	Mineralinė dalis, %	Cheminių elementų koncentracijos, mg/kg				
					As	Cd	Cu	Zn	Zr
Sapropelis	125	76,97	16,84	83,16	7,21	<AR*	<AR*	16,90	35,69
DLK**, mg/kg s. m.					–	1,5	75	300	–

Sorbentas	Cheminių elementų koncentracijos, mg/kg									
	Sr	Rb	Pb	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Ca	K
Sapropelis	121,69	23,67	<AR*	<AR*	87,13	12199,12	590,95	<AR*	319006,11	9274,90
DLK**, mg/kg s. m.	–	–	140	50	–	–	–	140	–	–

AR * – aptikimo riba (<1 mg/kg.s.m);

DLK** – didžiausia leistina koncentracija mg/kg sausoje masėje atsižvelgiant į dugno nuosėdų skirstymą į kategorijas pagal sunkiųjų metalų koncentraciją (Dėl paviršinių vandens... 2014).



3 pav. Dviejų 120 min. sapropelio sorbcijos testų pH rezultatai maišantis mėginiams

Fig. 3. pH results of two 120 min. sapropel tests during mixing of samples

Sunkiųjų metalų sorbcijos testų pH verčių rezultatai. pH rezultatai atliekant 120 min. sorbcijos testus naudojant Pb ir Zn pateikiami 3 pav. pH matavimų rezultatai rodo, kad 120 min. testas, kurio metu testuojamas mėginys su Pb yra šiek tiek labiau šarminis, apie 0,40 pH verte didesnis negu sorbcijos teste su Zn. Abiejų testų pH matavimai yra arti 7,0 pH vertės.

Grafike abiejose kreivėse yra pastebimas tolygus pH mažėjimas. Tyrimo pradžioje pH vertės yra didesnės nei tyrimo pabaigoje: su Pb didžiausias pH siekia 8,14 pH, o tyrimo pabaigoje nusistovėjus maišymosi procesams tirpalo sumažėja iki 7,78 pH vertės. Testo su Zn pH vertė taip pat didžiausia tyrimo pradžioje – 7,78 pH, o pabaigoje siekia 7,68 pH. Abiejų tyrimų metu pastebimas akivaizdus pH sumažėjimas ties 25–30 min.

Adsorbuotas sunkiųjų metalų kiekis sapropelyje. RFS metodu nustatytos Pb ir Zn sunkiųjų metalų vertės yra pateikiamos 4, 5, 6 ir 7 paveikslų grafikuose. Rezultatai

apima sunkiųjų metalų koncentracijas sapropelyje po sorbcijos testų ir praplovus sorbentą. Tokie rezultatai yra svarbūs siekiant nustatyti, kiek sunkiųjų metalų gali būti desorbuota, pakartotinai sorbentą plaunant dejonizuotame vandenyje.

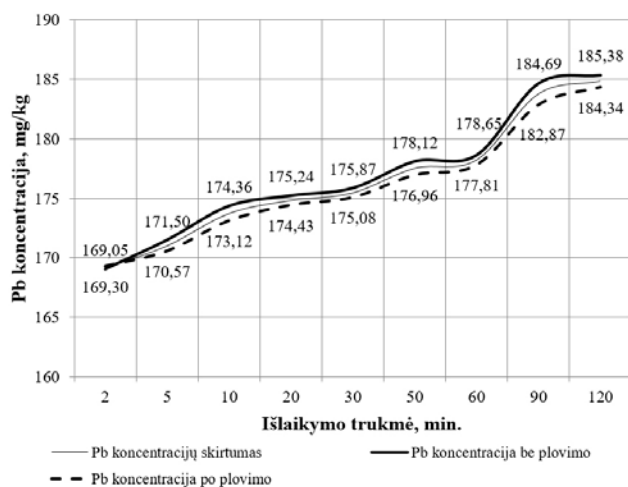
Pradinė Pb koncentracija sapropelyje buvo mažesnė negu įrenginio aptikimo riba (<1 mg/kg.s.m). Atlikus sorbcijos tyrimus, koncentracijos akivaizdžiai padidėja iki 185,38 mg/kg, todėl sapropelis gali būti naudojamas kaip sorbentas nuotekoms valyti.

Nuo 2 min. iki 60 min. sorbcija vyksta gana tolygiai. Pb koncentracijos padidėja nuo 169,05 mg/kg iki 178,65 mg/kg, t. y. skirtumas siekia apie 9 mg/kg. Tokia pati tendencija išlieka praplovus sorbentą. Nuo 60 min. iki 90 min. sorbento išlaikymo trukmės koncentracijų didėjimas yra pastebimai intensyvesnis. Pb koncentracijos padidėjimo apie 6 mg/kg (nuo 178,65 mg/kg iki 184,69 mg/kg). Nuo 90 min. iki 120 min. Pb koncentracijų skirtumas siekia

tik 0,6 mg/kg, todėl pasiekama koncentracijos pusiausvyra. Bendras viso eksperimento Pb koncentracijų skirtumas – 16,33 mg/kg.

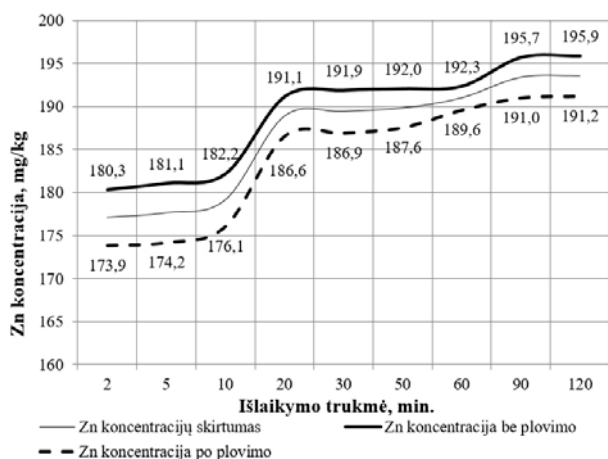
Panašūs tyrimų rezultatai gauti praplovus sorbentą (4 pav.). Sorbentas praplaunamas 10 min. dejonizuotame vandenyje, siekiant nustatyti, ar sunkieji metalai nėra desorbuojami nuo sapropelio sorbento. Iš naujo pamatavus praplautus mėginius RFS pastebima, kad mėginiuose nuo 2 min. iki 60 min. pastebimas tolygus 8,5 mg/kg koncentracijos padidėjimas (nuo 169,30 mg/kg iki 177,81 mg/kg). Nuo 60 min. iki 90 min. išlaikymo trukmės Pb koncentracijos padidėjimas siekia apie 5 mg/kg, tačiau akivaizdi koncentracijos pusiausvyra kaip pirmuoju atveju nėra pasiekama.

Zn sorbcijos rezultatai pateikti 5 pav. Gauti sorbcijos rezultatai buvo perskaičiuoti atimant pradinę Zn koncentraciją, kuri buvo nustatyta sapropelyje prieš atliekant



4 pav. Pb koncentracijos sapropelyje (mg/kg) po sorbcijos testų

Fig. 4. Concentrations of Pb (mg/kg) in sapropel after sorption test



5 pav. Zn koncentracijos sapropelyje (mg/kg) po sorbcijos testų

Fig. 5. Concentrations of Zn (mg/kg) in sapropel after sorption test

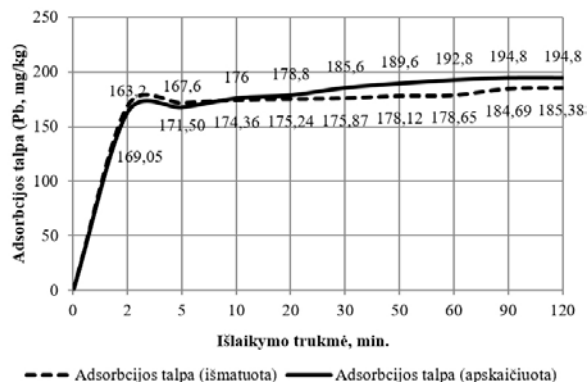
tyrimus. Siliciniame sapropelyje vidutinė Zn koncentracija siekė 16,9 mg/kg.

Zn koncentracijos pirmosiomis išlaikymo minutėmis nuo 2 min. iki 10 min. didėja lėtai, bet tolygiai. Zn koncentracija, nepraplovus sorbento, padidėja nuo 180,3 mg/kg iki 182,2 mg/kg, t. y. skirtumas siekia 2 mg/kg. Nuo 10 min. iki 20 min. koncentracijos padidėjimas yra gana didelis, t. y. skirtumas siekia apie 9 mg/kg (koncentracija padidėja nuo 182,2 mg/kg iki 191,1 mg/kg). Ilgesnės išlaikymo trukmės testuose (nuo 20 min. iki 90 min.) koncentracija didėja tolygiai ir siekia apie 4,5 mg/kg. Koncentracijos pusiausvyra yra pasiekama nuo 90 min., nes Zn koncentracijų skirtumas tarp 120 min. ir 90 min. testų siekia tik 0,2 mg/kg.

Analizuojant rezultatus, gautus praplovus sorbentą, matyti, kad koncentracijų pokyčiai priklausomai nuo išlaikymo laiko yra tokie pat, kaip ir neplovus sorbento. Cinko koncentracijos yra 4–7 mg/kg mažesnės negu neplovus sorbento. Bendra cinko koncentracijų kaitos tendencija išlieka tokia pati, o desorbuotas Zn kiekis yra gana nedidelis.

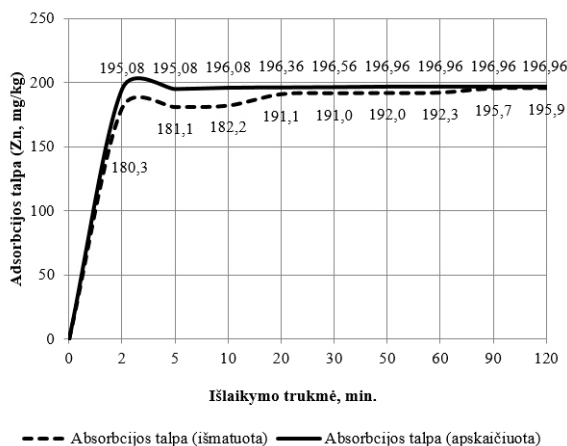
Siekiant įvertinti rezultatų tikslumą, rezultatai, kurie gauti AAS filtrato tirpale, yra teoriškai perskaičiuojami pagal adsorbcinės talpos formulę (1) į sausą masę ir palyginami su rezultatais, gautais RFS sausoje masėje. Pagal grafiką matoma, kad ties kiekvienu rezultatu yra fiksuojama tam tikra paklaida, tačiau ji nėra didelė ir neiškraipo bendros tyrimo tendencijos. Dauguma rezultatų sutampa 100 %, o likę rezultatai skiriasi mažiau nei 7 % (6 pav.). Pirmosiomis tyrimo minutėmis Pb tyrime koncentracijų sutapimas yra 100 %. Nuo 20 min. iki 120 min. koncentracijos skiriasi iki 7 %, t. y. išmatuotos Pb koncentracijos sausame sapropelio mėginyje yra šiek tiek mažesnės negu apskaičiuotos pagal adsorbcijos talpos formulę.

Pirmosiomis minutėmis Zn testo adsorbcijos talpos didėjimas pastebimas eksperimento pradžioje. Po 2 min. išlaikymo trukmės adsorbcijos talpa, išmatuota RFS, siekia 180,3 mg/kg. Nuo 20 min. iki 120 min. padidėjimas nėra



6 pav. Adsorbcijos talpos rezultatų (Pb, mg/kg) palyginimas tarp apskaičiuotos ir išmatuotos reikšmių

Fig. 6. Comparison of (Pb, mg/kg) the capacity of sorption between the calculated and measured results



7 pav. Adsorbcijos talpos rezultatų (Zn, mg/kg) palyginimas tarp apskaičiuotos ir išmatuotos reikšmių

Fig. 7. Comparison of (Zn, mg/kg) the capacity of sorption between the calculated and measured results

intensyvus – 15,6 mg/kg. Apskaičiuotų rezultatų duomenimis, pirmosiomis minutėmis (nuo 2 min.) adsorbcijos talpa siekia 195,08 mg/kg. Nuo 5 min. iki 120 min. adsorbcijos talpos padidėjimas nėra intensyvus – 1,88 mg/kg.

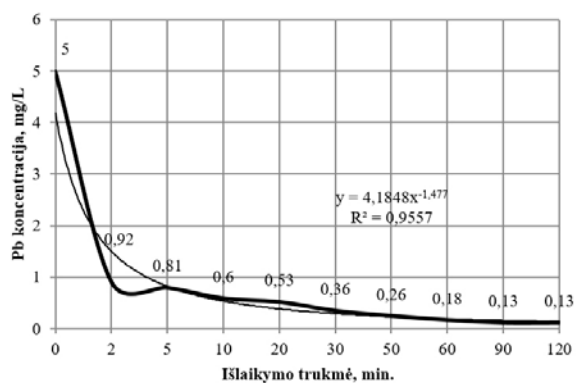
Gauti rezultatai rodo, kad apskaičiuota adsorbcijos talpa nežymiai skiriasi nuo adsorbcijos talpos, kuri nustatoma RFS. Ties kiekviena išlaikymo trukme yra fiksuojama tam tikra paklaida. 2–10 min. testuose paklaida siekia 12–14 mg/kg, 30–120 min. testuose – 1–4 mg/kg. Apskaičiuotos paklaidos nėra didelės ir neiškraipo bendros tyrimų tendencijos.

Pašalintas sunkiųjų metalų kiekis iš tirpalo.

Tyrimai atliekami filtrato mėginiuose naudojant AAS. Nustatomos Pb ir Zn likutinės vertės tirpaluose atskyrus sorbentą-sapropelį.

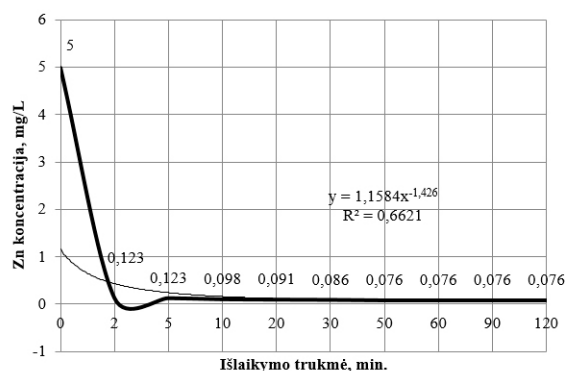
Tyrimo pradžioje švino koncentracija siekė 5 mg/L Pb (8 pav.). Po 2 min. išlaikymo trukmės koncentracija sumažėjo iki 0,92 mg/L. 2–60 min. intervale koncentracija nežymiai krito iki 0,18 mg/L. Nuo 90 min. pasiekama koncentracijos pusiausvyra 0,13 mg/L. Viso eksperimento rezultatų koreliacijos konstanta $R^2 = 0,9557$. Tai rodo, kad naudojama Pb koncentracija 5 mg/L yra per maža, nes sorbentas-sapropelis pirmosiomis minutėmis pašalina 81,6 % Pb. Siekiant detaliau nustatyti sapropelio sorbciją sorbuojant Pb tikslinga atlikti tyrimus esant didesnėms Pb koncentracijomis.

Zn šalinimo iš tirpalo tyrimų rezultatuose taip pat matomas žymus Zn koncentracijos sumažėjimas tirpale pirmosiomis eksperimento minutėmis. Tyrimo pradžioje cinko koncentracija tirpale siekė 5 mg/L Zn. Po 2 min. trukmės testo tirpale likusi koncentracija siekė 0,123 mg/L. 2–120 min. eksperimento metu koncentracija tolygiai mažėjo iki 0,076 mg/L, sumažėjimas siekia 0,047 mg/L.



8 pav. Švino sorbcijos testų išlaikymo trukmės AAS rezultatai

Fig. 8. Test results of lead sorption with different exposure time using AAS



9 pav. Cinko sorbcijos testų išlaikymo trukmės AAS rezultatai

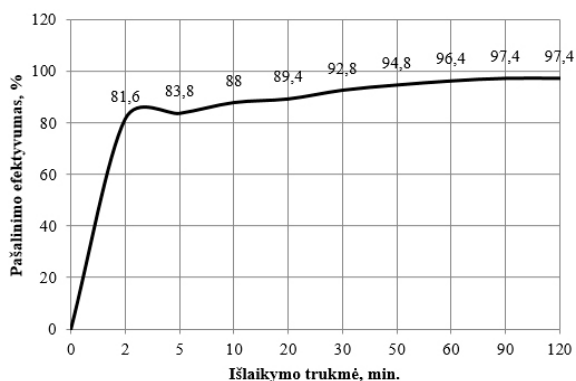
Fig. 9. Test results of zinc sorption with different exposure time using AAS

Nuo 50 min. Zn koncentracija stabilizuojasi – pasiekama pusiausvyra (0,076 mg/L). Viso eksperimento rezultatų koreliacijos konstanta $R^2 = 0,6621$. Pagal konstantą, kaip ir Pb tyrimuose, matoma, kad naudojama Zn koncentracija 5 mg/L yra per maža, nes sorbentas-sapropelis pirmosiomis minutėmis pašalina 97,54 % Zn.

Pagal sunkiųjų metalų sorbcijos rezultatus apskaičiuojamas Pb ir Zn pašalinimo efektyvumas, rezultatai pateikiami 10 ir 11 pav. grafikuose.

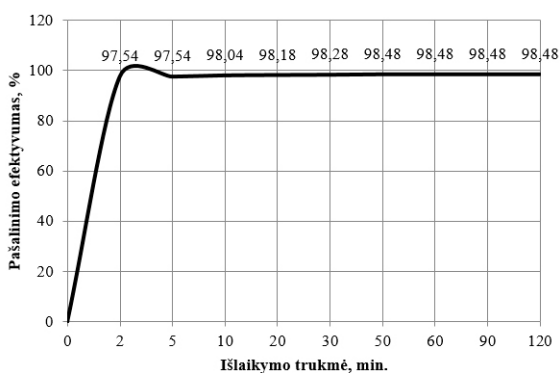
Apskaičiavus Pb pašalinimo efektyvumą, matome, kad švino sorbcija iš tirpalo vyksta efektyviai. Po 2 min. išlaikymo pašalinimo efektyvumas siekia 81,6 %, o nuo 5 min. iki 120 min. – 99,2 %, pašalinimo efektyvumo pokytis – 13,6 %. Vidutinis pašalinimo efektyvumas – 91,29 %, koncentracijos pusiausvyra pasiekama nuo 90 min. – 97,4 % (10 pav.).

Apskaičiavus Zn pašalinimo efektyvumą, matyti, kad cinko sorbcija iš tirpalo vyksta dar efektyviau (po 2 min. išlaikymo – 97,57 %, o nuo 5 min. iki 120 min. – 98,48 %, pokytis 0,94 %). Vidutinis efektyvumas – 98,17 %,



10 pav. Švino pašalinimo iš tirpalo efektyvumas.

Fig. 10. Efficiency of lead removal from the solution



11 pav. Cinko pašalinimo iš tirpalo efektyvumas

Fig. 11. Efficiency of zinc removal from the solution

koncentracijos pusiausvyra pasiekama nuo 50 min. – 98,48 % (11 pav.).

Gautų rezultatų palyginimas su užsienio autorių atliktų tyrimų rezultatais

Gauti sapropelio sorbcijos efektyvumo rezultatai siekia 97,4 % sorbuojant šviną, o sorbuojant cinką – 97,24 %. Šie rezultatai yra panašūs, lyginant su užsienio autorių tyrimais.

Užsienio autorių (Indijos universiteto, instituto ir kolegijos) tyrimų metu sunkiųjų metalų sorbcijai iš tirpalų naudojami 1,5 g sorbentai, pagaminti iš žalvario pramonės atliekų, naudojamas tirpalų tūris 100 ml, sunkiojo metalo Pb koncentracija – 40 mg/L. Minėtų užsienio autorių sorbcijos testų efektyvumas siekia 97,70 %. Šių tyrimų metu pasirinktas tik vienas išlaikymo laikas – po 24 val. (Agarwal *et al.* 2012). Kitų užsienio autorių (Etiopijos ir Indijos universitetų) tyrimų metu pasirinkti sorbentai yra pagaminti iš Etiopijos *Militia Ferruginea* augalo lapų. Sorbentų kiekis 4 g, naudojamas tirpalų tūris 250 ml, naudojamas sunkusis metalas – Pb, švino koncentracija tirpale 20, 40, 60 mg/L Pb. Šiame tyrime didžiausias sorbentų sorbcijos efektyvumas po 250 min. siekia 97,3 %. Koncentracijos pusiausvyra pasiekama nuo 180 min.

Lyginant sapropelio tyrimo didžiausią Pb pašalinimo iš tirpalo efektyvumą 97,4 % su užsienio autorių atliktais tyrimais, sapropelio efektyvumas yra 0,1–0,3 % didesnis.

Honkongo žurnale *SciVerse ScienceDirect* pateikiami mokslininkų grupės iš Malaizijos ir Indijos tyrimų rezultatai tiriant sunkiojo metalo Zn pašalinimo efektyvumą iš vandeninio tirpalo, naudojant sorbentą – smulkiai sumaltus žuvų kaulus. Naudojamas sorbento kiekis 1,8 g, tirpalo tūris 100 ml, sunkiojo metalo koncentracija 20 mg/L. Šiame tyrime pasiektas didžiausias sorbentų sorbcijos efektyvumas po 8 val. siekia 98 % (Lim *et al.* 2012).

Malaizijos Nacionalinio tyrimų centro duomenimis, sunkiųjų metalų sorbcijai iš vandeninių tirpalų naudojami 0,5 g sorbentai, pagaminti iš smulkintų kukurūzų stiebų, naudojamas tirpalų tūris 250 ml, sunkiojo metalo Zn koncentracija – 25 mg/L. Šiame tyrime didžiausias sorbentų sorbcijos efektyvumas po 90 min. siekia 63 % (El-Sayed *et al.* 2011).

Lyginant sapropelio tyrimo didžiausią Zn pašalinimo iš vandeninių tirpalų efektyvumą 97,24 % su užsienio autorių atliktais tyrimais, sapropelio efektyvumas yra panašus naudojant smulkiai sumaltų žuvų kaulų sorbentą – 98 %. Skirtumas tarp rezultatų 0,76 %. Taip pat, lyginant su smulkintų kukurūzų stiebų sorbentų efektyvumu – 63 %, sapropelio sorbcijos efektyvumas yra 34,24 % didesnis.

Išvados

1. Išanalizavus silicinio sapropelio cheminę sudėtį, nustatyta, kad didžiausia koncentracija pasižymi cinkas – 16,90 mg/kg. Ši koncentracija yra beveik 18 kartų mažesnė nei DLK – 300 mg/kg. Kitų sunkiųjų metalų koncentracijos yra nedidelės arba yra mažesnės už metodo aptikimo ribą.
2. Pb sorbcija 2–60 min. vyksta gana tolygiai, padidėja nuo 169,05 mg/kg iki 178,65 mg/kg. 60–90 min. koncentracijų padidėjimas intensyvesnis, siekia apie 6 mg/kg. 90–120 min. pasiekama koncentracijos pusiausvyra. Pb išsiplovimo kiekis siekia apie 1 mg/kg. Zn koncentracijos 2–10 min. didėja lėtai, bet tolygiai nuo 180,3 mg/kg iki 182,2 mg/kg. Apskaičiuota adsorbcijos talpa nežymiai skiriasi nuo adsorbcijos talpos, kuri nustatoma RFS.
3. Pašalinto Pb kiekio iš tirpalo koncentracija po 2 min. sumažėjo nuo 5 mg/L iki 0,92 mg/L. 2–60 min. koncentracija sumažėjo iki 0,18 mg/L. Nuo 90 min. koncentracijos pusiausvyra siekia 0,13 mg/L. Zn koncentracija nuo 5 mg/L po 2 min. sumažėjo iki 0,123 mg/L. 2–120 min. sumažėjimas 0,047 mg/L. Nuo 50 min. pasiekama pusiausvyros koncentracija 0,076 mg/L. Apskaičiavus Pb

pašalinimo efektyvumą, po 2 min. išlaikymo – 81,6 %. Vidutinis efektyvumas – 91,29 %. Zn sorbcija iš tirpalo vyksta dar efektyviau: po 2 min. išlaikymo – 97,57 %. Vidutinis efektyvumas – 98,17 %, koncentracijos pusiausvyra pasiekama nuo 50 min. – 98,48 %.

4. Užsienio autorių tyrimuose sorbentų, pagamintų iš žalvario pramonės atliekų, sorbcijos didžiausias efektyvumas siekia 97,7 %. Sorbentų iš Etiopijos *Militia Ferruginea* augalo lapų didžiausias sorbcijos efektyvumas siekia 97,3 %. Lyginant sapropelio tyrimo didžiausią švino pašalinimo iš tirpalo efektyvumą 97,4 % su užsienio autorių atliktais tyrimais, sapropelio efektyvumas yra 0,1–0,3 % didesnis.

Literatūra

- Agarwal, A.; Agrawal, N. K.; Gupta, V.; Giri, S. 2012. Removal of Pb and Ni from industrial wastewater by using brass industry waste (Slang) as an adsorbent, *Advances in Applied Science Research* 3(4): 2468–2473.
- Babel, S.; Kurniawan, T. A. 2003. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, *Journal of Hazard Materials* 97(1–3): 219–243. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Bayat, B. 2002. Combined removal of zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto high-calcium Turkish fly ash, *Water Air Soil Pollution* 136(1): 69–92. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1015296032528>
- Bakšienė, E. 2009. Ilgalaikiai karbonatinio sapropelio tyrimai paprastajame išplautžemyje, *Lietuvos žemdirbystės institutas* 96(4): 3–14.
- Bakšienė, E.; Ciunys, A. 2007. Ilgučio ežero sapropelio panaudojimas dirvožemiui gerinti, *Žemės ūkio mokslai* 1: 1–8.
- Bakšienė, E. 2011. Karbonatinio sapropelio ir klintmilčių poveikis sėjomainos augalų derliui ir velėninio jaurinio priemolio dirvožemio savybių rodiklių kitimas, *Žemės ūkio mokslai* 18(1): 1.
- Bigler, C. 2007. *Lake sediments as climate archives*. Summary. Umea University, Sweden.
- Bogush, A. A.; Leonova, G. A.; Krivonogov, S. K.; Bobrov, V. A.; Tikhova, V. D.; Kondratyeva, L. M.; Kuzmina, A. E.; Maltsev, A. E. 2013. Diagenic transformation of sapropel from Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia), *Procedia Earth and Planetary Science* 7: 81–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.161>
- Brannvall, E. 2006. *Sunkiųjų metalų ir naftos produktų kelio aplinkoje tyrimai ir mažinimas naudojant gamtinius sorbentus*: daktaro disertacija. Technologijos mokslai. Aplinkos inžinerija ir kraštotvarka. Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva. 6–7.
- Cesur, H.; Baklaya, N. 2007. Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum, *Chemical Engineering Journal* 131: 203–208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.010>
- Filippelli, G. M.; Souch, C.; Menounos, B.; Slater-Atwater, S.; Jull, A. J. T.; Slaymaker, O. 2006. Alpine lake sediment records of the impact of glaciation and climate change on the biogeochemical cycling of soil nutrients, *Quaternary Research* 66: 158–166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.yqres.2006.03.009>
- Yadanaparathi, S. K. R.; Graybill, D.; Wandruszka, R. 2009. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials* 171(1–3): 1–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.103>
- Jang, A.; Seo, Y.; Bishop, P. L. 2005. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, *Environmental Pollution* 133: 117–127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.020>
- Kalugin, I. A.; Daryin, A. V.; Karabanov, E. B.; Smolyaninova, L. G.; Vologina, E. G. 2007. Geochemical time series from lake sediments of the Central Asia as chronologies of climate change, *Geophysical Research Abstracts* 9: 1–2.
- Kovalenko, G. A.; Adeeva, L. N. 2009. *Carbon-mineral sapropel sorbent for comprehensive waste water purification*: Dissertation. Omsk State University, Russia. 8.
- Kiran, B.; Kaushik, A.; Kaushik, C. P. 2009. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr (VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium, *Chemical Engineering Journal* 126: 147–153.
- Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas „Dėl paviršinių vandens telkinių aprašo patvirtinimo“, *Valstybės žinios*. 2014, D1-1038.
- Lim, H. S.; Lim, W.; Hu, J. Y.; Ziegler, A.; Ong, S. L. 2015. Comparison of filter media materials for heavy metals removal from urban stormwater runoff using biofiltration systems, *Journal of Environmental Management* 147: 24–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.042>
- Mengistie, A. A.; Rao, T. S.; Rao, A. V.; Singanan, M. 2008. Removal of lead (II) ions from aqueous solutions using activated carbon from militia ferruginea plant leaves, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 22: 349–360. <http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v22i3.61207>
- Meunier, N.; Laroulandie, J.; Blais, J.-F.; Dayal Tyagi, R. 2003. Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells: effect of some parameters, *Journal of Environmental Engineering* 129(8): 693–698. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:8\(693\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:8(693))
- Mikulionienė, S.; Baležentienė, L. 2009. Sapropelio biocheminė sudėtis ir efektyvumas penimų kiaulių priesvoriui didinti, *Veterinarija ir zootechnika* 48 (70):1–2.
- Obodo, G. A. 2004. The bioaccumulation of heavy metals in fish from Anambra River, *Journal of Chemical Society of Nigeria* 29(1): 60–62.
- Pehlivan, E.; Yanık, B. H.; Ahmetli, G.; Pehlivan, M. 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology* 99(9): 3520–3527. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.052>
- Reddy, K. R.; Xie, T.; Dastgheibi, S. 2014. Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2: 282–292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.020>
- Salam, O. E. A.; Reiad, N. A.; Elshafei, M. M. 2011. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, *Journal of Advanced Research* 2: 297–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2011.01.008>

- Singanan, M.; Peters, E. 2013. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 884–890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.030>
- Speteliūnaitė, A. 2009. *Sunkieji metalai (Pb, Cd, Hg) nuotekose ir gamtiniuose vandenyse: analizė ir šalinimas*: magistro darbas. Vilniaus pedagoginis universitetas, Vilnius, Lietuva.
- Stankevica, K.; Klavins, M.; Rutina, L. 2012. University of Latvia. Accumulation of metals in Sapropel, *Material Science and Applied Chemistry*. No. 26: 1–7.
- Stankevica, K.; Klavins, M.; Rutina, L.; Cerina, A. 2014. Lake sapropel: a valuable resource and indicator of lake development, *Advances in Environment, Computational Chemistry and Bioscience*, 1–6.
- Stankevica, K.; Rutina, L.; Kuste, E.; Klavins, M. 2013. Comparative study of low sapropel properties, in *14th International Peat Congress*, 2013, Javaskyla, Finland.
- Stylianou, M. A.; Inglezakis, V. J.; Moustakas, K. G.; Malamis, S. P.; Loizidou, M. D. 2007. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215: 133–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.031>
- Vaičiukynienė, D.; Kantautas, A.; Vaickelionis, G.; Vaičiukynas, V. 2009. Sapropelis kerazmito gamyboje, *Lietuvos žemės ūkio universiteto mokslo darbai* 83(36): 1–2.
- Valavanidis, A.; Vlahogianni, T.; Dassenakis, M.; Scoullas, M. 2006. Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 64: 178–189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.03.013>
- Wong, K. K.; Lee, C. K.; Low, K. S.; Haron, M. J. 2013. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere* 50: 23–28.
- Zhu, C.; Luan, Z.; Wang, Y.; Shan, X. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM), *Journal of Hazardous Materials* 139: 122–113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.013>

USE OF SAPROPEL FOR REMOVAL OF HEAVY METALS FROM SOLUTION

R. Birgėlaitė, V. Valskys, G. Ignatavičius

Abstract

Abundant resources, natural and organic material – sapropel containing a multitude of different chemical elements has a great potential to be used in different areas, but for now these rich resources are not widely used because of different chemical composition of sapropel research is very few. The article deals with silicon sapropel as a sorbent is able to absorb heavy metals from the solution depending on the time and the concentration of heavy metals in the solution. The sorption studies of heavy metal concentrations were measured in dry sapropel sample using Thermo Scientific Niton® XL2 series of X-ray fluorescence spectrometer (XPS). Also, the heavy metal concentrations in solution were measured by atomic absorption spectrometer AAAnalyst 200 (AAS). Get sapropel sorption capacity results are analyzed through absorption capacity curves and Matala ion removal efficiency curves. Also, comparing the results with the initial concentration of heavy metals sapropel and foreign authors used sorbent properties. After thorough research sapropel sorption capacity can be added to the knowledge of sapropel properties utilization.

Keywords: heavy metals, Pb, Zn, sapropel, sorption capacity.