

УДК 628.316.13

ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРАХ

Т.И. Степаненко, В.Г. Ленский, И.А. Демидов

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

Актуальность проблемы

В настоящее время все более острую форму приобретают проблемы, в основе которых лежат противоречия между растущими потребностями человечества и природными ресурсами. К числу таких проблем принадлежит решение задачи полноценного обеспечения населения водой.

Одним из определяющих факторов, влияющих на чистоту воды в поверхностных водоемах Донбасса, является количество и качество сбрасываемых в них сточных вод. Главными загрязнителями водных источников являются промышленные предприятия региона. Большинство промышленных предприятий используют технологические процессы, приводящие к образованию токсичных сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов. Такие стоки являются опасными источниками загрязнения окружающей среды.

Воду активно используют предприятия угледобывающей, металлургической, машиностроительной, химической, гальванотехнической промышленности и энергетики, коммунального и сельского хозяйства. В поверхностные источники вода возвращается, имея в своем составе азот аммонийный и нитратный, фенолы, формальдегиды, нефтепродукты, сульфаты. В сточных водах чаще всего присутствуют медь, никель, хром, кадмий и кобальт, свинец. Во всех типах сточных вод, независимо от их происхождения, присутствуют железо и марганец. [1-3].

Большинство ионов тяжелых металлов относятся к I-II классу опасности, они отличаются канцерогенными, мутагенными свойствами и обладают кумулятивным эффектом. Для тяжелых металлов не существует надежных механизмов самоочищения. Тяжелые металлы перераспределяются из одного природного источника в другой, взаимодействуя с различными живыми организмами и повсюду оставляя видимые нежелательные последствия этого взаимодействия [4; 5].

Токсичность металла связана с его влиянием на обмен веществ живых организмов и здоровье человека. Общетоксическое действие тяжелых металлов на человека и животных приводит к изменению системы кроветворения, внутренней секреции; способствует возникновению злокачественных новообразований и нарушению аппарата наследственности. Одновременное присутствие нескольких тяжелых металлов в воде часто приводит к усилению токсичных проявлений на биологические объекты, в том числе и на человека. Так, при одновременном присутствии в воде соединений меди и цинка наблюдается возрастание токсичности в пять раз [2]. Тяжелые металлы накапливаются микроорганизмами водных объектов и почвы, растениями, попадают затем в корм домашних животных, а по естественной пищевой цепочке в организм человека [1;2].

Содержание тяжелых металлов в сточных водах с каждым годом увеличивается, это связано прежде всего, возможно, не только с расширением производства, но и с недостаточной при этом степенью очистки. Защита водного бассейна от загрязнения промышленными сточными водами наиболее полно реализуется при внедрении оборотных циклов водоснабжения. Однако организация оборотного водоснабжения с использованием сточных вод на предприятии возможна только при условии их глубокой очистки от токсичных ингредиентов. Использование воды, содержащей ионы тяжелых металлов, в производственных целях приводит к большому количеству проблем: коррозии, сокращению срока службы оборудования, увеличению эксплуатационных расходов на содержание и ремонт оборудования и т.д.

Большинство промышленных предприятий в крупных городах имеют установки локальной очистки, на которых сточные воды подвергаются лишь частичной очистке, а частично очищенная вода разбавляется и сбрасывается. При неэффективной очистке сточных вод, содержащих тяжелые металлы, последние попадают в природные водоемы. В результате этого возникает ряд экологических проблем: теряется природная способность водоемов к самоочищению; нарушается функционирование активного ила на станциях очистки городских стоков.

В зависимости от состава неорганических примесей и их концентрации в сточных водах применяют различные методы очистки, такие как, реагентные, ионообменные, электрохимические, электродиализные, ультрафильтрационные, обратный осмос, термические и т.д. Существующие методы очистки от ионов тяжелых металлов отличаются низкой эффективностью, требуют больших расходов реагентов, электроэнергии и часто приводят к образованию побочных продуктов [3; 6].

В настоящее время при очистке сточных вод, содержащих тяжелые металлы, наибольшее распространение получил реагентный метод, который включает в себя процессы нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции, осаждение и обезвоживание образующегося осадка, и позволяет довольно полно удалять из стоков ионы тяжелых металлов.

Содержание тяжелых металлов в сточных водах в растворенном состоянии зависит от температуры воды, общего солесодержания, наличия неорганических и органических лигандов-комплексообразователей, величины pH. Ионы тяжелых металлов в сточных водах часто образуют комплексы с присутствующими там же органическими веществами.

Цель работы: снижение содержания тяжелых металлов до значений предельно допустимых концентраций (ПДК), позволяющих осуществлять возврат очищенной воды в производство.

Анализ последних исследований

Несмотря на то, что в сточных водах обычно содержатся катионы нескольких металлов, применение для удаления каждого из них специфического осадителя невозможно.

В качестве реагентов нашли применение гидроксид кальция, а также сульфид натрия. Из-за низкой стоимости, по сравнению с другими реагентами,

наиболее широко для обработки воды используется известь, которая осаждает ионы металлов в виде малорастворимых в воде гидроксидов. Более глубокая очистка от тяжелых металлов достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия, который целесообразно применять в качестве второй ступени очистки. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости любых других труднорастворимых соединений – гидроксидов и карбонатов. Однако осадки сульфидов тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому для ускорения процессов осаждения в технологическую цепочку вводят дополнительно коагулянты и флокулянты [4; 6]. После отделения осадка сточная вода с небольшим содержанием ионов тяжелых металлов может быть возвращена в систему оборотного водоснабжения.

Значения pH, соответствующие началу осаждения гидроксидов различных металлов и полному осаждению, зависят от природы металлов, концентрации их в растворе, температуры, содержания примесей.

Выполнены исследования по определению величины pH, дозы извести на остаточную концентрацию соединений тяжелых металлов, а также степень их осаждения из раствора. Количество осажденных металлов при известковании воды изменяется от 0 до 99,9 % в зависимости от типа металла и pH. Необходимая доза извести для полного осаждения того или иного металла изменяется в широких пределах и составляет от 0,05 до 0,3 кг/м³. Доза зависит, в первую очередь, от произведения растворимости гидроксида металла, начального pH раствора и его ионной силы. Степень перевода соединений металлов в осадок при начальной концентрации ~100 мг/л и, соответственно, степень удаления соединений металлов методом осаждения их гидроксидов превышающая 99,5 % достигается при: pH=5,0 для железа; pH=7,0 для хрома; pH=8,0 для меди; pH=9,3 для марганца; pH=9,8 для цинка; pH=10,45 для кобальта; pH=10,8 для кадмия; pH=11,15 для серебра; pH=11,45 для никеля.

Эффективность реагентного метода очистки сточных вод будет определяться полнотой связывания ионов металлов в труднорастворимые гидроксиды, зависящей от ряда факторов: концентрации ионов металлов в сточных водах, величины pH, при которой проводится осаждение, растворимости образующихся гидроксидов, возможности образования гидроксокомплексов и др. [3; 4].

Методика проведения исследования

Для обоснования оптимальных условий реагентной обработки сточных вод проведены теоретические исследования влияния величины pH и концентрации ионов металлов в сточных водах на растворимость образующихся гидроксидов тяжелых металлов.

В физико-химических расчетах используются данные о растворимости гидроксидов металлов ($S_{Me(OH)_n}$, моль/дм³) на основе величины произведения растворимости (ПР), зависимости pH начала осаждения гидроксидов от концентрации ионов металла, зависимости растворимости гидроксидов от pH, а также зависимости общей растворимости амфотерных гидроксидов металлов от pH с учетом комплексообразования [7; 8].

Расчеты показали, что pH начала осаждения гидроксидов Mn (II), Zn (II) составляет 7,6-9,6 и при проведении процесса нейтрализации при pH 8,0-8,5 не будет происходить их полного связывания. Расчеты растворимости гидроксидов тяжелых металлов с учетом pH и возможности комплексообразования позволили определить оптимальную величину pH, обеспечивающую глубокую очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов, которая составляет 10,0-10,5. Результаты расчетов параметров осаждения и растворимости гидроксидов тяжелых металлов по остаточной концентрации ионов тяжелых металлов в растворе, при pH 8, 9 и 10 представлены на рисунках 1-4.

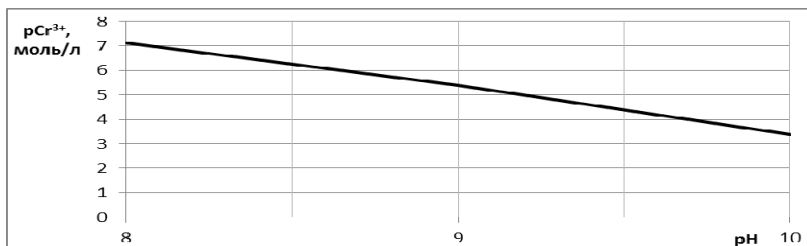


Рис. 1 – Остаточное содержание ионов хрома в растворе в зависимости от pH

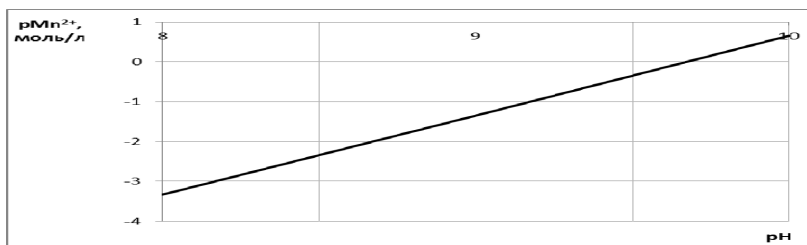


Рис. 2 – Остаточное содержание ионов марганца в растворе в зависимости от pH

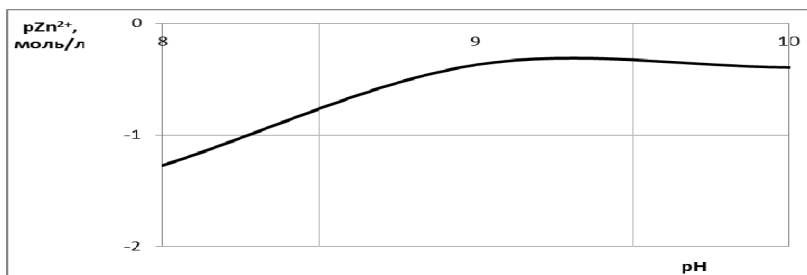


Рис. 3 – Остаточное содержание ионов цинка в растворе в зависимости от pH

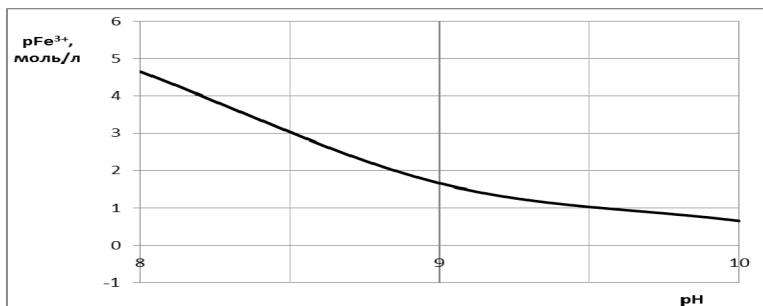


Рис. 4 – Остаточное содержание ионов железа (III) в растворе в зависимости от pH

При нейтрализации сточных вод наблюдается последовательное осаждение гидроксидов металлов: осаждение гидроксидов Fe (III), Cr (III) – при pH =8-9 и гидроксидов и основных солей Zn (II), Mn (II) при pH = 10–10,5.

Выводы

На основе проведенных исследований проанализированы процессы растворимости гидроксидов тяжелых металлов в зависимости от pH среды, установлены условия процесса реагентной обработки сточных вод при pH 10 с последующим корректировкой pH до 7,5-8. Это позволит снизить концентрации ионов тяжелых металлов в воде до нормируемых величин.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности. / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт – Л.: «Химия», 1977. – 464 с.
2. Алферова Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л.А. Алферова, А.П. Нечаев. – М.: Стройиздат, 1984. – 412 с.
3. Красногорская Н.Н. Очистка сточных вод гальванического производства / Н.Н. Красногорская, Л.Г. Елкина, М.Г. Богуславский // Экология и промышленность России. – 2000. – №8. – С. 33-34
4. Охрана окружающей среды / [С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков и др.]. – М.: Высш. шк., 1991. – 339 с.
5. Васильев А.Н. Технологии предупреждения распространения тяжелых металлов в окружающей среде / А.Н. Васильев, Н.Н. Тудель // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2000. – №2. – С. 36-44
6. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Виноградов С.С. – М.: Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998. – 302 с.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1984. – 464 с.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ./ Крешков А. П. – М.: Химия, 1965 г. Т.1. – 472 с.