

Т. И. Степаненко

**Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
г. Макеевка**

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
РЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА
ИЗВЕСТИ**

Рассматривается проблема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Анализ литературных данных по методам очистки стоков показал, что, несмотря на появление новых методов, технологий и материалов, реагентные технологии остаются востребованными на рынке. Из-за низкой стоимости в качестве реагента-осадителя наиболее предпочтительным является применение извести. Эффективность реагентного метода очистки сточных вод, зависящей от ряда факторов, определяется полнотой связывания ионов металлов в труднорастворимые гидроксиды. Для обоснования оптимальных условий реагентной обработки сточных вод проведены теоретические исследования влияния величины рН и концентрации ионов металлов в сточных водах на растворимость образующихся гидроксидов тяжелых металлов.

Введение

На данном этапе развития производства большинство промышленных предприятий используют технологические процессы, приводящие к образованию токсичных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, например, хрома, меди, цинка, никеля и др. Такие стоки являются опасными источниками загрязнения окружающей среды.

Большинство ионов тяжелых металлов относятся к I-II классу опасности, они отличаются канцерогенными, мутагенными свойствами и обладают кумулятивным эффектом [1].

Для тяжелых металлов не существует надежных механизмов самоочищения. Тяжелые металлы лишь перераспределяются из одного природного источника в другой, взаимодействуя с различными живыми организмами и повсюду оставляя видимые нежелательные последствия этого взаимодействия [1, 2].

Токсичность металла связана с его влиянием на обмен веществ живых организмов и здоровье человека. Общетоксическое воздействие 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. В водных и почвенных системах, имеющих дефицит растворенного кислорода, токсическое влияние тяжелых металлов на микроорганизмы резко повышается [2]. Тяжелые металлы накапливаются микроорганизмами водных объектов и почвы, растениями, попадают затем в корм домашних животных, и по естественной пищевой цепочке в организм человека [1, 2].

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. п.

© Степаненко Т. И., 2013

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.

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. Поступление металлов в гидросферу может характеризоваться разной интенсивностью, иметь сезонный характер и зависит от различных факторов. Во многих отраслях промышленности, таких как машиностроение, горно-металлургическая, текстильная, кожевенная, гальванотехническая, химическая и др., в больших масштабах образуются и используются технологические растворы с высоким содержанием металлов-токсикантов. 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 [3–5].

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. Этот метод 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 рН. Ионы тяжелых металлов в сточных водах часто образуют комплексы с присутствующими там же органическими веществами. Особенно это характерно для гуминовых соединений в щелочной и нейтральной средах.

Цель работы

Совершенствование процессов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов путем применения более дешевых и эффективных методов очистки; снижение содержания тяжелых металлов до значений предельно допустимых концентраций (ПДК), позволяющих осуществлять возврат очищенной воды в производство.

Основная часть

Несмотря на то, что в сточных водах обычно содержатся катионы нескольких металлов, применение специфического осадителя для удаления каждого из них 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. Так как коллоидные частицы сульфидов несут отрицательный заряд, то в качестве коагулянтов обычно добавляют растворы сульфата алюминия или трехвалентного

железа. Использование соединений железа позволяет получать большую гидравлическую прочность и крупность хлопьев, быстро оседающих в отстойниках; к преимуществам этих коагулянтов относятся также высокая эффективность соединений железа при низких температурах и более широкая область оптимальных значений рН среды [3–6]. После отделения осадка сточная вода с небольшим содержанием ионов тяжелых металлов может быть возвращена в систему оборотного водоснабжения.

Значения рН, 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 рН, 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 рН. 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 рН 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: рН = 5,0 для железа; рН = 7,0 для хрома; рН = 8,0 для меди; рН = 9,3 для марганца; рН = 9,8 для цинка; рН = 10,45 для кобальта; рН = 10,8 для кадмия; рН = 11,15 для серебра; рН = 11,45 для никеля.

Необходимая доза извести для осаждения 100 мг/кг (г/т) указанных металлов равна соответственно 0,17; 0,17; 0,09; 0,12; 0,10; 0,12; 0,1; 0,1; 0,3 кг/м³ раствора.

Более низкая эффективность осаждения соединений металлов (<99,5 %) достигается для алюминия (95,9 % при рН = 8,8), свинца (98,5 % при рН = 10,8) и ртути (16,1 % при рН = 4,6). Необходимая доза извести составляет, соответственно, 0,35; 0,075 и 0,025 кг/м³.

Известковая обработка стоков для практически полного извлечения из них соединений железа, хрома, меди, цинка, кобальта, кадмия, серебра и никеля является простым и эффективным методом очистки стоков от соединений тяжелых металлов.

Согласно приведенным данным, удаление соединений ртути методом известкования практически неэффективно. Отдельные металлы, например такие, как алюминий и свинец, после повышения рН выше оптимальных значений (8,8 – для алюминия и 10,8 – для свинца) переходят в растворимое состояние (прежде всего алюминий) или удаляются в меньшей степени, что вызывает повышение остаточной концентрации соединений этих металлов в растворе.

Учитывая изложенное, а также для обеспечения утилизации осадков гидроксидов металлов, в зависимости от состава стоков, рационально осуществлять дробное осаждение соединений металлов с постепенным повышением рН по мере движения жидкости от одной камеры осаждения к другой.

Камеры осаждения рационально располагать каскадно. Подвод реагента и очищенной воды рационально осуществлять в нижнюю часть каждой камеры. Каждая камера оборудуется коническим или трапецеидальным днищем для обеспечения лучшей эвакуации осадка и переливными устройствами для равномерного сбора осветленной жидкости после ее обработки.

Время пребывания жидкости в каждой камере рационально выбрать 1,5 часа. Для повышения эффективности осветления жидкости, особенно при отделении осадков таких легких металлов, как алюминий, в обрабатываемую воду рационально присаживать полиакриламид в обычных для водоподготовки дозах от 0,2 до 1 мг/л.

Эффективность реагентного метода очистки сточных вод определяется полнотой связывания ионов металлов в труднорастворимые гидроксиды, зависящей от ряда факторов: концентрации ионов металлов в сточных водах, величины рН, при которой проводится осаждение, растворимости образующихся гидроксидов, возможности образования гидроксокомплексов и др. [4, 5].

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

В физико-химических расчетах используются данные о растворимости гидроксидов металлов ($S_{\text{Me}(\text{OH})_n}$, моль/дм³) на основе величины произведения растворимости (ПР) [7, 8]:

$$S_{\text{Me}(\text{OH})_2}^0 = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}, \quad S_{\text{Me}(\text{OH})_3}^0 = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}}; \quad (1)$$

– зависимости рН начала осаждения гидроксидов от концентрации ионов металла:

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{n} \lg \text{ПР} - \frac{1}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (2)$$

– зависимости растворимости гидроксидов от рН:

$$C_{\text{Me}^{n+}} = \text{ПР} / (C_{\text{OH}^-})^n; \quad (3)$$

– зависимости общей растворимости амфотерных гидроксидов металлов от рН с учетом комплексообразования:

$$S_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 = \text{ПР} \{ \text{Me}(\text{OH})_n \} \times \sum_{i=0}^{i=n} \beta_i [\text{OH}]^{i-n}, \quad (4)$$

где β_i – общая константа комплексообразования i -й стадии, представляющая произведение ступенчатых констант комплексообразования (K_i):

$$\beta_i = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_i. \quad (5)$$

Методика проведения исследования

Физико-химические расчеты показали, что рН начала осаждения гидроксидов Mn (II), Zn (II) составляет 7,6–9,6 и при проведении процесса нейтрализации при рН 8,0–8,5 не происходит их полное связывание. Расчеты растворимости гидроксидов тяжелых металлов с учетом рН и возможности комплексообразования позволили определить оптимальную величину рН, 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 рН 8, 9 и 10 представлены на рисунках 1–4.

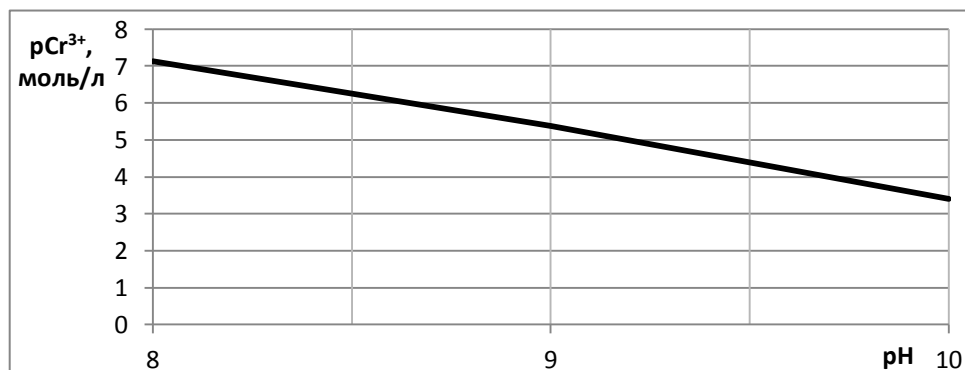


Рисунок 1 – Остаточное содержание ионов хрома в растворе в зависимости от рН

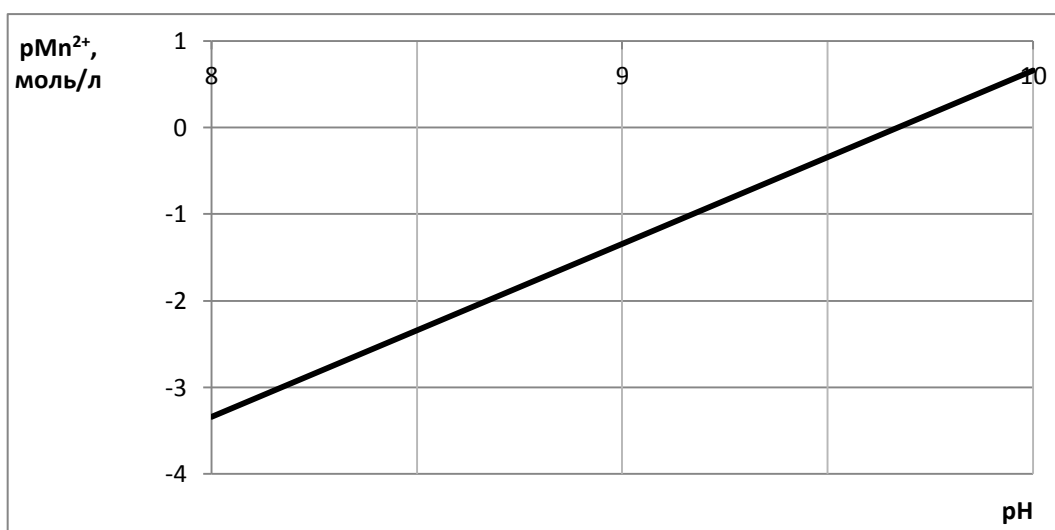


Рисунок 2 – Остаточное содержание ионов марганца в растворе в зависимости от pH

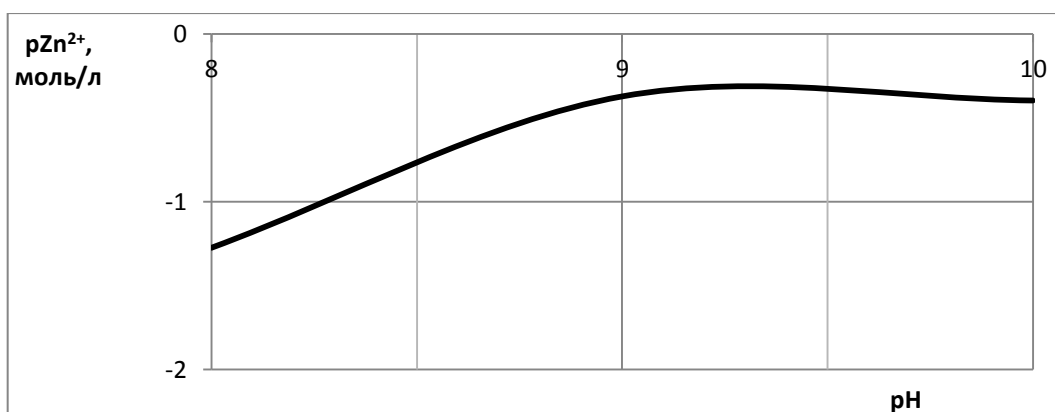


Рисунок 3 – Остаточное содержание ионов цинка в растворе в зависимости от pH

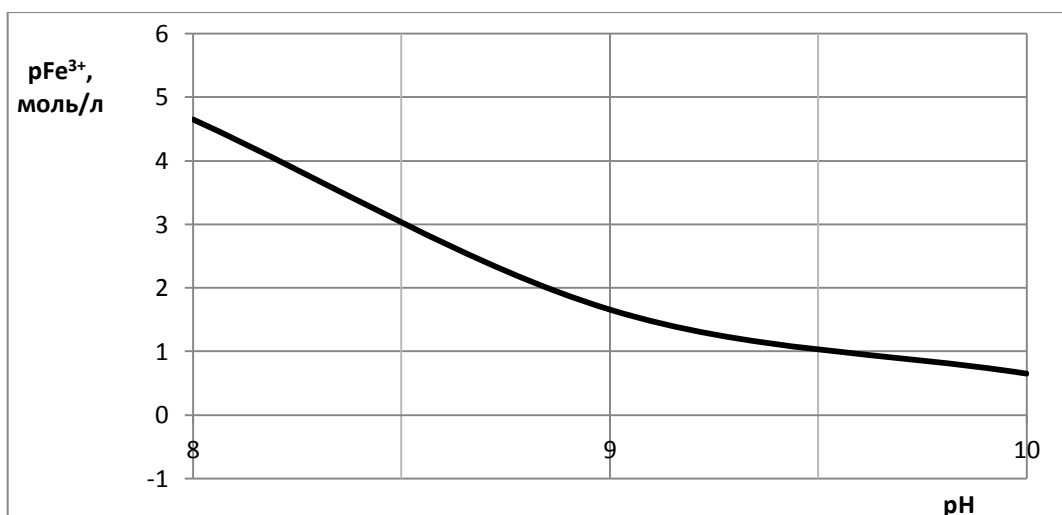


Рисунок 4 – Остаточное содержание ионов железа (III) в растворе в зависимости от pH

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.

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

В соответствии с требованиями к условиям сброса сточных вод в водоем рН очищенной воды должна быть близка к нейтральной. В связи с чем, необходима корректировка рН стоков до требуемой величины рН (7,5–8), например, отработанным раствором серной кислоты.

Выводы

1. Опасными источниками загрязнения окружающей среды являются стоки, содержащие ионы тяжелых металлов. Большинство ионов тяжелых металлов обладают токсическими, канцерогенными, мутагенными свойствами.

2. Для снижения концентрации тяжелых металлов в воде до нормируемых величин наиболее приемлемым реагентом является известь. Из реагентов-осадителей известь имеет самую низкую эквивалентную массу, что обеспечивает уменьшение эксплуатационных затрат на очистку сточных вод.

3. Исследована зависимость процесса растворимости гидроксидов тяжелых металлов от рН среды, установлены условия процесса реагентной обработки сточных вод при рН 10 с последующей корректировкой рН до 7,5–8.

Список литературы

1. Охрана окружающей среды / С. В. Белов, Ф. А. Барбинов, А. Ф. Козьяков и др. – М.: Высш. шк., 1991. – 339 с.
Okhrana okruzhayushchey sredy (Environmental Protection) / S. V. Belov, F. A. Barbinov, A. F. Kozyakov i dr. – М.: Vyssh. shk., 1991. – 339 s.
2. 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.
Vasilyev A. N. Tekhnologii preduprezhdeniya rasprostraneniya tyazhelykh metallov v okruzhayushchey srede (Prevention Techniques on Heavy Metal Emissions to the Environment) / A. N. Vasilyev, N. N. Tudel // Ekotekhnologiya i resursosberezheniye. – 2000. – № 2. – S. 36–44.
3. Проскуряков В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
Proskuryakov V. A. Ochistka stochnykh vod v khimicheskoy promyshlennosti (Sewage Water Purification in Chemical Industry) / V. A. Proskuryakov, L. I. Shmidt. – L.: Khimiya, 1977. – 464 s.
4. Алферова Л. А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л. А. Алферова, А. П. Нечаев. – М.: Стройиздат, 1984. – 412 с.
Alferova L. A. Zamknutyie sistemy vodnogo khozyaystva promyshlennykh predpriyatiy, kompleksov i rayonov (Closed Water Management Systems of Industrial Plants, Complexes and Areas) / L. A. Alferova, A. P. Nechayev. М.: Stroyizdat, 1984. – 412 s.
5. 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.
Krasnogorskaya N. N. Ochistka stochnykh vod galvanicheskogo proizvodstva (Purification of Galvanic Sewage) / N. N. Krasnogorskaya, L. G. Yelkina, M. G. Boguslavskiy // Ekologiya i promyshlennost Rossii. – 2000. – № 8. – S. 33–34.
6. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 1998. – 302 с.
Vinogradov S. S. Ekologicheskii bezopasnoye galvanicheskoye proizvodstvo (Environmentally Safe Galvanic Production) / S. S. Vinogradov. – М.: Proizvodstvenno-izdatelskoye predpriyatiye "Globus", 1998. – 302 s.
7. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 464 с.
Lurye Yu. Yu. Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod (Analytical Chemistry of Industrial Sewage Waters) / Yu. Yu. Lurye. – М.: Khimiya, 1984. – 464 s.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1965. – Т. 1. – 472 с.
Kreshkov A. P. Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskiye osnovy. Kachestvennyi analiz (Fundamentals of Analytical Chemistry. Theory. Qualitative Analysis) / A. P. Kreshkov. – М.: Khimiya, 1965. – Т. 1. – 472 s.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С. П. Висоцкий, АДІ ДонНТУ
Стаття надійшла до редакції: 11.06.2013