

ВОДА

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

В С Е Р О С С И Й С К И Й
научно-практический журнал

ISSN 2072-8158

3/2010

ПУТИ СОКРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ природных вод ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ гальванических ПРОИЗВОДСТВ

Рассмотрены возможности сокращения сброса в водоёмы ионов тяжелых металлов, содержащихся в стоках гальванических производств. Предложены и экспериментально проверены способы повышения эффективности ионообменного метода очистки сточных вод.

Введение

Поступающие в водоёмы тяжелые металлы при движении по пищевым цепям экологических систем способны накапливаться, что представляет серьёзную опасность для живых организмов, находящихся на вершине этих пищевых цепей – в том числе и для людей. Во многих реках и озёрах Санкт-Петербурга и Ленинградской области концентрации тяжелых металлов превышают ПДК, что создаёт угрозу для людей, потребляющих эту воду, и её обитателей. Одним из источников поступления соединений тяжелых металлов в водоёмы являются недостаточно очищенные сточные воды гальванических производств.

Материалы и методы исследования

Решением Европейской экономической комиссии ООН в группу наиболее опасных тяжелых металлов включены ртуть, свинец, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт, ванадий, медь, железо, цинк. Многие из перечисленных металлов необходимы для живых организмов: например, ионы цинка активизируют ряд ферментов, железо входит в состав гемоглобина, хром является стимулятором некоторых важных для организма процессов [1]. Однако потребность в них очень мала (табл. 1).

Избыток ионов тяжёлых металлов может привести к различным токсическим эффектам. Среди них наиболее известно вызывает

М.А. Синякова*,

к.х.н.,

доцент кафедры
физической химии
химического
факультета,
Санкт-Петербургский
государственный
университет

И.В. Вольф,

д.х.н.,

профессор кафедры
охраны окружающей
среды и рационального
использования
природных ресурсов
инженерно-
экологического
факультета,
Санкт-Петербургский
государственный
технологический
университет
растительных
полимеров



мное избытком ртути поражение центральной нервной системы – болезнь Минамата, и вызываемая избытком кадмия хрупкость костей – болезнь итай-итай [3].

Хозяйственная деятельность человека приводит к рассеиванию тяжелых металлов в окружающей среде. Основными антропогенными источниками этого рассеивания являются энергетические, горнодобывающие и машиностроительные предприятия, а также транспорт. Переход тяжелых металлов в поверхностные и подземные воды имеет глобальное распространение и измеряется миллионами тонн.

Немаловажным источником загрязнения рек и озёр Санкт-Петербурга и Ленинградской области являются гальванические и травильные производства различных машиностроительных и судостроительных предприятий. Технологические схемы и оборудование очистки гальванических стоков в большинстве своём устарели и не могут обеспечить требуемую российскими нормативами степень очистки [4]. В результате содержание

* Адрес для корреспонденции: kafischem@yandex.ru

Таблица 1

Необходимые для организма человека ионы тяжёлых металлов [2]

Ион металла	Содержание в организме человека, мг	Суточная потребность, мг
Cr^{3+}	6	0,1
Mn^{2+}	12	4
Fe^{3+}	4–5	10–20
Fe^{2+}	4–5	10–20
Co^{2+}	1	0,003
Cu^{2+}	0,1	3
Zn^{2+}	2	12

тяжелых металлов во многих реках Ленинградской области превышает установленные нормы, например: в водах р. Невы отмечено превышение ПДК по меди, железу и свинцу, в р. Паша – по меди, железу и марганцу, в р. Волхов – по меди и марганцу. В реках Чёрная (у города Кириши) и Луга (у города Кингисеппа) выявлено значительное превышение ПДК по меди, железу, марганцу и свинцу [5].

В природных водах тяжёлые металлы присутствуют в различных ионных и молекулярных формах, а некоторые из них, например, железо или хром – и в различных валентных состояниях.

Наиболее важными химическими процессами, обуславливающими трансформацию тяжёлых металлов в водной среде, являются окисление, восстановление и комплексообразование. Огромное значение имеют также гидролитические процессы, зависящие от pH среды и приводящие к образованию малорастворимых гидроксидов, основных солей и гидроксокомплексов тяжёлых металлов. В илистых речных и озёрных водах тяжёлые металлы образуют комплексные соединения с гумусовыми компонентами – фульво- и гуминовыми кислотами. При благоприятных условиях возможна также сорбция тяжёлых металлов на глинистых частицах или коллоидных гидроксидах $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Ртуть и свинец легко переводятся микроорганизмами в элементарноорганическую форму. В частности, неорганические соединения ртути легко переходят в ионы метилртути CH_3Hg^+ , которые способны накапливаться в пищевых цепях и чрезвычайно опасны для человека.

Для оценки токсичности воды, загрязнённой тяжёлыми металлами, необходимо знать не только их концентрацию, но и форму, в которой они находятся. Наиболее опасны ионы тяжёлых металлов, их низкомолекулярные гидроксокомплексы и элементарноорганические соединения.

Одним из возможных путей сокращения загрязнения гидросферы тяжёлыми металлами может быть повышение эффективности очистки металлосодержащих сточных вод.

Большинство предприятий электрохимического профиля используют привычные и наименее затратные реагентные схемы очистки сточных вод. При правильной эксплуатации они способны обеспечить очистку стоков до остаточного содержания тяжёлых металлов 0,1–0,5 мг/л, что недостаточно для обеспечения жёстких современных требований.

Менее распространён метод электрохимической коагуляции. Сточные воды поступают в электролизную установку с растворимыми стальными анодами, где в результате электрохимических процессов образуются малорастворимые гидроксиды железа и хрома. Помимо того, что при этом из воды выводятся сами ионы железа и хрома, хлопья $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ способны адсорбировать другие примеси сточных вод. Затем производится корректировка pH и извлечение нерастворимых примесей из воды – её осветление.

Электрокоагуляция обладает рядом недостатков, ограничивающих её применение:

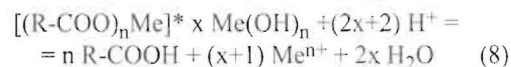
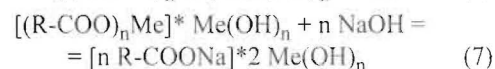
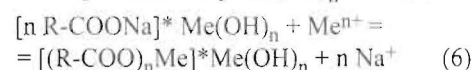
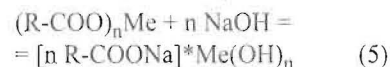
- ♦ высокий расход металла анодов;
 - ♦ образование осадков, требующих обезвреживания и захоронения;
 - ♦ повышение взрывоопасности установок из-за выделения газообразного водорода [3].
- Наиболее полное удаление ионов тяжёлых металлов может обеспечить ионообменный метод. Он позволяет получать воду высокого качества, в том числе пригодную для оборотного использования, и при необходимости возвращать уловленные металлы в производство. Однако у ионного обмена есть и существенный недостаток – высокая стоимость ионообменных смол. Кроме того, требуется предварительное удаление органических веществ, например, путём адсорбции на активированном угле.





Ключевые слова:

ионный обмен,
очистка сточных вод,
тяжелые металлы



Знак «*» обозначает адсорбционную связь гидроксида металла с ионогенной группой.

Подобная схема поглощения металлов с одновременным их концентрированием в фазе ионита может быть весьма полезна при разработке методов очистки сточных и оборотных вод, содержащих ионы металлов. За счёт исключения промежуточных кислотных обработок сокращается расход времени и реагентов при регенерации, а из более концентрированных растворов после результирующей кислотной регенерации (реакция 8) легче извлекать металлы для вторичного использования.

Полученные экспериментальные результаты иллюстрируют *рис. 1* и 2.

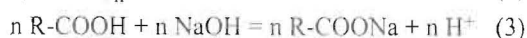
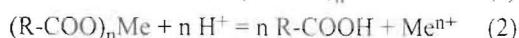
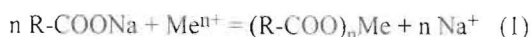
Аналогичные данные были получены при исследовании возможности накопления в матрице катионита ионов хрома (III).

Кроме того, был предложен и экспериментально проверен способ разделения металлов, гидроксиды которых обладают различной растворимостью в водных или щелочных растворах. Так, например, было произведено разделение ионов меди (II) и алюминия (III), ионообменно сорбирован-

Результаты и их обсуждение

Хорошо известно, что карбоксильные катиониты в Na-форме обладают чрезвычайно высокой селективностью сорбции ионов тяжёлых металлов. Нами была предложена и экспериментально доказана возможность модификации ионообменного метода за счёт накопления в матрице катионита малорастворимых соединений тяжёлых металлов, в первую очередь, гидроксидов [6].

Обычно при извлечении ионов металлов из сточных и оборотных вод и технологических растворов карбоксильными катионитами реализуется следующая схема: сорбция металла – двухстадийная регенерация (сначала раствором кислоты, затем раствором щелочи) – снова сорбция и т. д. Происходящие при этом процессы могут быть описаны следующими формулами:



Однако если реализовать метод накопления малорастворимых соединений, например, гидроксидов в матрице катионита, то можно предложить другую схему: сорбция металла – обработка раствором щелочи – вторая сорбция металла – вторая обработка раствором щелочи – *n*-ая сорбция металла – результирующая обработка кислотой. На этой стадии параллельно происходят два процесса: замещение ионообменно сорбированного иона металла на ион H^+ и растворение находящегося в матрице катионита гидроксида. В результате получается высококонцентрированный раствор соли металла:

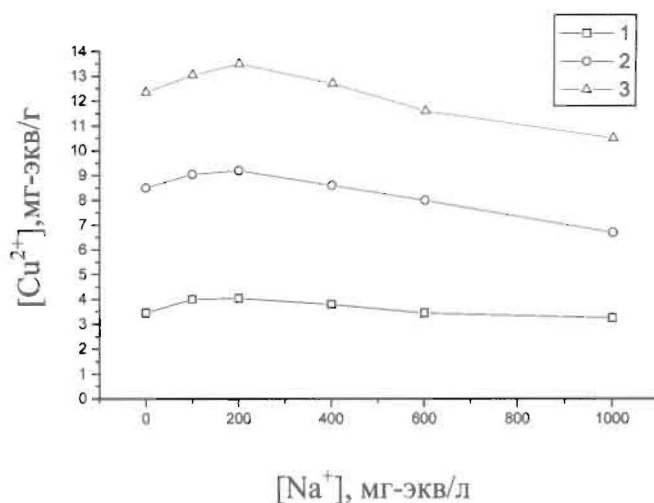


Рис. 1. Многократная сорбция меди (II) на катионите КБ-4-П2 в натриевой форме в статических условиях. Исходная концентрация меди 36,8 мг-экв/л. 1 – количество меди, поглощённое в первом цикле; 2 – суммарное количество меди, поглощённое в первом и втором циклах; 3 – суммарное количество меди, поглощённое в первом, втором и третьем циклах.

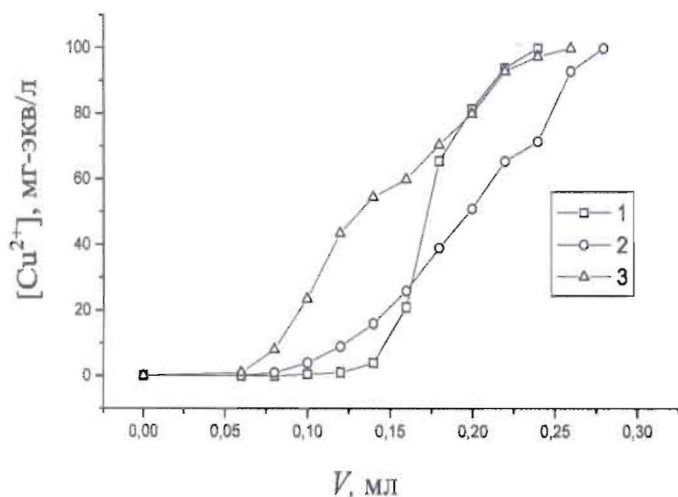


Рис. 2. Многократная сорбция меди (II) на катионите КБ-4-П2 в натриевой форме в динамических условиях. 1–3 зависимости выходных концентраций меди от объёма пропущенного через колонку исходного раствора для 1–3 циклов сорбции. Высота слоя катионита 40 мм. Скорость пропуска раствора 0,125 л/ч. Исходная концентрация меди 100 мг-экв/л.

ных из смешанного раствора своих солей. При обработке растворами щёлочи алюминий «выходил» из катионита в виде алюмината, медь же оставалась в катионите в виде гидроксида и могла накапливаться по описанной выше схеме, а затем выделяться растворами кислот.

Заключение

На основании теоретического анализа и выполненных экспериментальных исследований для повышения экологической и экономической эффективности использования ионообменного метода очистки гальванических стоков могут быть даны следующие рекомендации.

- При выборе марок ионитов следует отдавать предпочтение карбоксильным катионитам в Na-форме, желательны монодисперсными.
- Целесообразно использовать метод накопления малорастворимых гидроксидов металлов в матрице катионита.
- При необходимости разделения ионообменно поглощённых металлов можно использовать различную растворимость их гидроксидов в щелочах.

Литература

1. Блинов Л. Н. Краткий словарь-справочник «Химия, экология, безопасность жизнедеятельности (химические элементы)». СПб, 1999. 27 с.
2. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. / Под ред. Зигель Х., Зигель А. М.: Мир, 1993. 308 с.
3. Цветкова Л. И., Алексеев М. И., Кармазинов Ф. В. и др. Экология. СПб.: Химиздат, 2001. 552 с.
4. Рекомендации по сокращению сброса металлов при работе гальванических производств. СПб.: Экополис и культура. 2000. 63 с.
5. Материалы XIV международной межотраслевой конференции «Организация системы управления природными ресурсами и повышение эффективности экологической безопасности». СПб.: Знание, 2004. 309 с.
6. Вольф И. В., Синякова М. А. Развитие и новое применение теории и практики создания электрононообменников. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2005. Т. 5. № 1. С. 23–31.

M.A.Sinyakova, I.V.Volf

REDUCE OF NATURAL WATER POLLUTION BY GALVANIC HEAVY METALS

Reduce of galvanic heavy metal discharge in natural water was discussed. Different approaches to

increase the effectiveness of ion-exchange method were suggested and approved.

Key words: ion-exchange, waste water purification, heavy metals