

На правах рукописи

Святохина Виктория Петровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ
ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2002

Работа выполнена в Уфимском государственном авиационном техническом университете

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор
Красногорская Наталия Николаевна;

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Пестриков Станислав Васильевич.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Назаров Владимир Дмитриевич;

кандидат технических наук
Шайдулина Галина Фатыховна.

Ведущая организация Федеральное государственное унитарное предприятие «Уфимское приборостроительное производственное объединение»

Защита состоится «18» декабря 2002 года в 11:30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.06 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « » ноября 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Самойлов Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Загрязнение природной среды ионами тяжелых металлов представляет большую опасность для биосферы. Помимо непосредственного токсического действия на живые и растительные организмы тяжелые металлы имеют тенденцию к накапливанию в пищевых цепях, что усиливает их опасность для человека. Попадая в водоемы, они длительное время находятся в наиболее опасной ионной форме и даже переходя в связанное состояние (коллоидную форму, донные осадки или другие малорастворимые соединения) продолжают представлять потенциальную угрозу.

Тяжелые металлы, попадая в окружающую среду, существенно влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они ингибируют процессы минерализации и синтеза различных веществ в почве, подавляют дыхание почвенных микроорганизмов, способствуют появлению мутагенных свойств.

Общетоксическое действие тяжелых металлов на человека и животных приводит к изменению деятельности центральной и периферической нервной системы, кроветворения, внутренней секреции; способствует возникновению злокачественных новообразований и нарушению аппарата наследственности.

Главным антропогенным источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются гальванические производства. Кроме загрязнения природных и искусственных экосистем тяжелыми металлами экологические проблемы гальванотехники осложняются тем, что эта отрасль является одной из наиболее водоемких. В связи с постоянным ростом цен на энергоресурсы неотложной задачей, способствующей решению проблемы сокращения и оптимального расходования свежей воды, является создание технологий, позволяющих многократно использовать для производственных нужд очищенные сточные воды.

В настоящее время на очистные сооружения предприятий машиностроительного комплекса Республики Башкортостан поступает 16 млн тонн сточных вод в год. Основным методом удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод является реагентный метод, основанный на нейтрализации и осаждении металлов в форме гидроксидов с образованием минеральных шламов, утилизация которых также является серьезной проблемой. Превышение предельно-допустимого сброса только по ионам тяжелых металлов достигает 10-15 раз, что свидетельствует о неэффективной работе очистных сооружений.

Причины низкой эффективности реагентного метода остаются не до конца выясненными. В связи с этим необходим новый подход к оценке этого мето-

да, основанный на физико-химическом анализе ранее не учитываемых факторов.

Шлам, неизбежно образующийся при реагентной очистке сточных вод, является отходом, утилизация которого невозможна без физико-химического исследования его свойств.

Таким образом, актуальными являются подробные исследования закономерностей очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, возможностей возврата очищенной воды в производство, а также комплексное изучение физико-химических свойств шлама и разработка научно обоснованных методов его утилизации.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры «Безопасность производства и промышленная экология» Уфимского государственного авиационного технического университета и Федеральной целевой программой «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы» (контракт № 0430, № государственной регистрации 02200001171).

Цель работы. Повышение эффективности реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и разработка научно обоснованных методов утилизации образующихся шламов, содержащих гидроксиды тяжелых металлов.

Основные задачи исследования:

- оценка эффективности реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на основе расчетов остаточной концентрации гидроксидов тяжелых металлов в водной среде;
- исследование закономерностей осаждения тяжелых металлов из сточных вод;
- разработка рекомендаций по совершенствованию технологии очистки сточных вод гальванических производств;
- выбор и обоснование методов утилизации шламов гальванических производств на примере шлама Уфимского моторостроительного производственного объединения.

Научная новизна. Установлены основные закономерности осаждения тяжелых металлов в форме основных солей переменного состава и их соосаждения с гидроксидом железа.

Впервые проведен расчет остаточной концентрации гидроксидов тяжелых металлов (Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}) в сточных водах после реагентной очистки с учетом образования гидроксокомплексов.

Проведена оценка эффективности реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов путем сопоставления рассчитанных значений минимальной растворимости гидроксидов со значениями ПДК ионов металлов в водоемах культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения.

Определен интервал рН осаждения гидроксидов, обеспечивающий минимальную остаточную концентрацию ионов тяжелых металлов в сточных водах.

Практическая ценность работы. Повышение эффективности реагентного метода достигнуто делением сточных вод на 4 потока, каждый из которых нейтрализуется при определенном интервале рН, обеспечивающем наиболее полное удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Разработан количественный метод оценки потенциальной опасности шламов для водных объектов.

Предложены методы снижения опасности шламов для окружающей среды путем химического удаления тяжелых металлов, низко- и высокотемпературной цементации.

Разработаны рекомендации по сокращению расхода питьевой воды за счет частичного возврата очищенных сточных вод в производство.

Внедрение результатов исследований. Рекомендации по утилизации шламов общезаводских очистных сооружений в производство керамзита, а также рекомендации по частичному использованию очищенных сточных вод при приготовлении смазочно-охлаждающих жидкостей и при промывке деталей гальванического производства приняты к внедрению в производство и включены в программу и план мероприятий по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов по ОАО УМПО на период до 2005 года.

Результаты, полученные в диссертационной работе, внедрены в учебный процесс Уфимского государственного авиационного технического университета и используются при подготовке специалистов по направлению 553500 «Защита окружающей среды» и по специальности 330100 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере».

На защиту выносятся:

- результаты физико-химических расчетов определения растворимости гидроксидов тяжелых металлов в водных растворах;
- результаты исследования процесса осаждения гидроксидов в разбавленных растворах;
- ИК- и термогравиметрические исследования состава гидроксидов их поведения при высокотемпературном воздействии;
- метод оценки потенциальной опасности шламов для водных объектов;

- кинетические исследования по растворению шламов в соляной кислоте;
- методы утилизации шламов;
- рекомендации по повторному использованию очищенных сточных вод.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на II и III Республиканском конкурсе научных работ студентов вузов Республики Башкортостан “Безопасность жизнедеятельности” (Уфа, 1998, 2000); Всероссийской научно-технической конференции “Новые материалы и технологии - 98” (Москва, 1998); Республиканской научно-практической конференции “Экология и здоровье женщин и детей в республике Башкортостан” (Уфа, 1998); Международной научно-технической конференции “Наука-образование-производство в решении экологических проблем” (Уфа, 1999); XXXVII Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 1999); Всероссийской научно-практической конференции “Экология, труд, здоровье. Взгляд в XXI век” (Уфа, 1999); Всероссийской научно-технической конференции “Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат” (Пенза, 1999, 2000); Международной научно-практической конференции “Вторичные ресурсы: социально-экономические, экологические и технологические аспекты” (Пенза, 1999); Международной научно-практической конференции “Почва, отходы производства и потребления: проблемы охраны и контроля” (Пенза, 1999); Международной научно-технической конференции “Перспективы развития лесного и строительного комплексов, подготовки инженерных и научных кадров на пороге XXI века” (Брянск, 2000); Международно-практической конференции “Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования” (Пенза, 2000); межрегиональном постоянно действующем научно-техническом семинаре “Экологическая безопасность регионов России” (Пенза, 2000); специализированной конференции и семинаре “Промышленная экология. Международные стандарты качества ISO серии 9001 и 14000” (Уфа, 2002); Всероссийской научно-практической конференции “Защитные покрытия в приборостроении и машиностроении” (Пенза, 2002).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в печати в 21 статье и тезисах 4 докладов.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 32 рисунка и 26 таблиц. Список литературы содержит 125 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор (Химические и технологические аспекты удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод)

В обзоре проанализированы достоинства и недостатки различных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и утилизации шламов. Детально рассмотрены вопросы химического осаждения гидроксидов тяжелых металлов и растворимости гидроксидов в воде как критерии оценки реагентного метода очистки сточных вод.

Отмечено, что среди различных методов очистки сточных вод гальванических производств реагентный метод, основанный на переводе ионов тяжелых металлов в гидроксиды, остается основным.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования в работе были полученные гидроксиды ряда тяжелых металлов, а также гидроксиды, соосажденные с гидроксидом железа. Детальному исследованию подвергнут шлам Уфимского моторостроительного производственного объединения (УМПО).

Химические методы исследований шлама включали: количественное определение диоксида кремния, ионов кальция и магния, определение нефтепродуктов и влаги.

Из физико-химических методов использовали атомно-абсорбционный метод определения тяжелых металлов в шламе и рентгеноструктурный анализ. Гидроксиды металлов изучали методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Исследование осаждения гидроксидов металлов в водном растворе изучали методом рН-метрии.

3. Расчет минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в водной среде и оценка эффективности реагентного метода

Содержание ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах определяется растворимостью гидроксида металла. Поэтому эффективность реагентного метода можно оценить, сопоставляя растворимость гидроксидов тяжелых металлов в водной среде со значениями ПДК ионов металлов в водоемах различного назначения.

Для расчетов растворимости использованы имеющиеся в литературе общие или ступенчатые константы гидролиза, общие или ступенчатые константы образования гидроксокомплексов, а также значения произведений растворимости, характерные для свежесожденных осадков, и ионное произведение воды

(K_w). Для каждого из гидроксидов металлов (железа, хрома, цинка, кадмия, кобальта, никеля, меди, марганца и свинца) получено математическое выражение, связывающее растворимость с соответствующими константами, произведениями растворимости и значениями pH раствора над осадком. Ниже приведены формулы, используемые при расчете растворимости (S) двухвалентных гидроксидов тяжелых металлов.

С использованием ступенчатых констант образования (K_n)

$$S = \text{ПР} \cdot \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_1}{[\text{OH}^-]} + K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 [\text{OH}^-]^2 + \dots \right); \quad (1)$$

общих констант образования (β_n)

$$S = \text{ПР} \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]} + \beta_2 + \beta_3 [\text{OH}^-] + \beta_4 [\text{OH}^-]^2 + \dots \right); \quad (2)$$

ступенчатых констант гидролиза ($K_{nГ}$)

$$S = \frac{\text{ПР}}{K_w^2} \left([\text{H}^+]^2 + K_{1Г} \cdot [\text{H}^+] + K_{1Г} \cdot K_{2Г} + \frac{K_{1Г} \cdot K_{2Г} \cdot K_{3Г}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{1Г} \cdot K_{2Г} \cdot K_{3Г} \cdot K_{4Г}}{[\text{H}^+]^2} + \dots \right); \quad (3)$$

общих констант гидролиза (K_{n0})

$$S = \frac{\text{ПР}}{K_w^2} \left([\text{H}^+]^2 + K_{10} \cdot [\text{H}^+] + K_{20} + \frac{K_{30}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{40}}{[\text{H}^+]^2} + \dots \right); \quad (4)$$

констант равновесия с участием твердой фазы ($K_{\text{ТВ}(n)}$)

$$S = \frac{[\text{H}^+]^2 K_{\text{ТВ}(0)}}{K_w^2} + \frac{[\text{H}^+] \cdot K_{\text{ТВ}(1)}}{K_w} + K_{\text{ТВ}(2)} + \frac{K_{\text{ТВ}(3)} \cdot K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{ТВ}(4)} \cdot K_w^2}{[\text{H}^+]^2} + \dots \quad (5)$$

Аналогичный подход был осуществлен и при расчете растворимости трехвалентных гидроксидов тяжелых металлов: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

На рис. 1 приведены расчетные данные по растворимости гидроксидов железа, хрома, кобальта и никеля.

Для исследования влияния гидроксокомплексов на растворимость гидроксидов тяжелых металлов, после расчета минимальной растворимости с использованием уравнений (1)-(5), вычисляли массовую долю каждого из гидроксокомплексов в общей растворимости того или иного гидроксида тяжелого металла. Расчеты показали, что при минимальной растворимости основной вклад в нее вносят не катионы металла, а главным образом нульзарядные комплексы, доля которых как правило превышает 75%.

Расчеты показали, что повышение растворимости при снижении pH объясняется преимущественным содержанием в растворе нейтральных и положительно заряженных гидроксокомплексов, а при повышении pH - увеличением содержания отрицательно заряженных гидроксокомплексов.

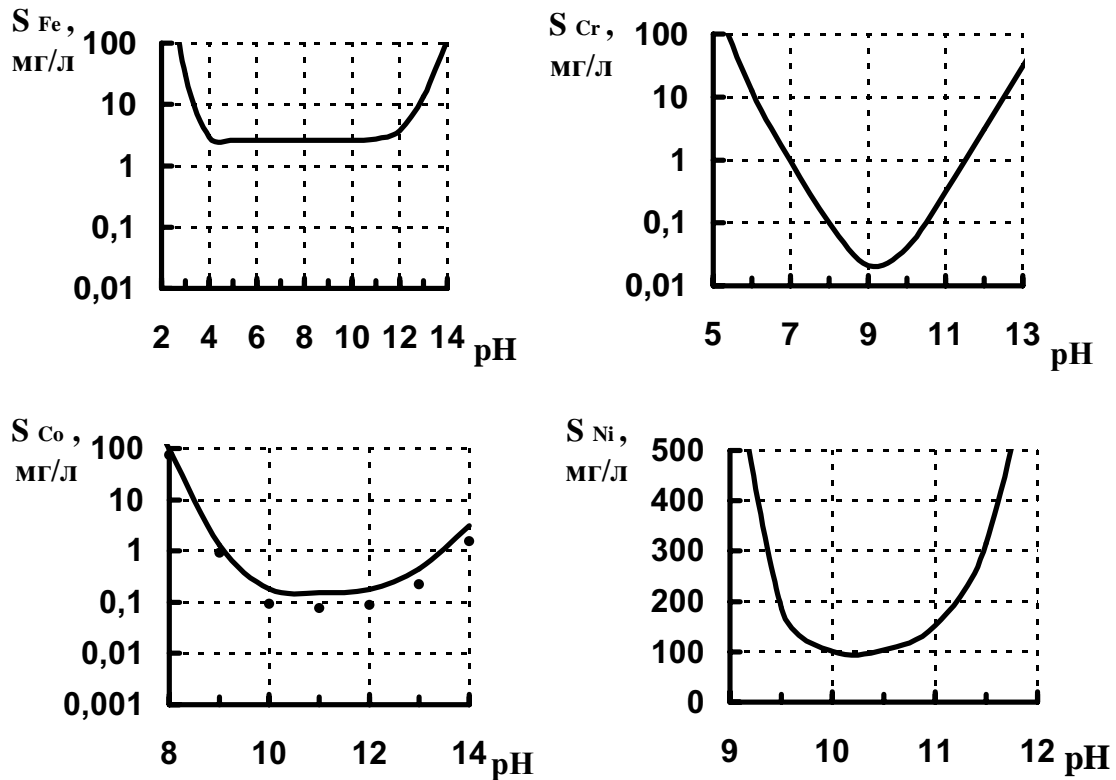


Рис. 1. Рассчитанные кривые растворимости гидроксидов металлов в водных растворах в зависимости от pH:

— - расчетные данные

• - данные эксперимента (по литературному источнику)

В табл. 1 представлены полученные в результате расчетов, данные по значениям pH, обеспечивающих минимальную растворимость. По растворимости гидроксиды металлов располагаются следующим образом: $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} \approx Fe^{3+} > Cu^{2+} \approx Co^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$, что не совпадает с литературными данными: $Cu^{2+} > Mn^{2+} \sim Zn^{2+} \sim Cd^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$, основанными на расчетах только по значениям произведений растворимости.

Таким образом, при расчете растворимости гидроксидов металлов в водных средах необходим учет констант образования гидросокомплексов, учет только значений произведений растворимости приводит к ошибочным данным.

Для оценки эффективности реagentного метода очистки сточных вод проведено сравнение рассчитанных минимальных значений растворимости гидроксидов со значениями ПДК для водоемов культурно-бытового, хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения.

Из табл. 1 следует, что рассматриваемый метод не обеспечивает достижения требований по ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения ни по одному из металлов, за исключением хрома. Для водоемов культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водопользования достижение ПДК возможно только

**Оптимальные условия осаждения гидроксидов тяжелых металлов
в сравнении с ПДК для водоемов различного назначения**

| Гидроксид металла | Интервал рН | Ориентировочная минимальная растворимость, мг/л | Значения ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования, мг/л | Значения ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, мг/л |
|-------------------|-------------|---|--|---|
| Fe ³⁺ | 4-12 | 2,6 | 0,3 | 0,1 |
| Cr ³⁺ | 8,5-10 | 0,02 | 0,5 | 0,07 |
| Zn ²⁺ | 9,0-11,0 | 3 | 1,0 | 0,01 |
| Cd ²⁺ | 11-13 | 10 | 0,001 | 0,005 |
| Co ²⁺ | 10-12 | 0,15 | 0,1 | 0,01 |
| Ni ²⁺ | 9,7-10,7 | 110 | 0,1 | 0,01 |
| Cu ²⁺ | 8-12 | 0,17 | 1 | 0,001 |
| Mn ²⁺ | 11,2-12,5 | 0,1 | 0,1 | 0,01 |
| Pb ²⁺ | 10,5-11,5 | 5 | 0,03 | 0,1 |

для таких металлов, как хром, медь и марганец.

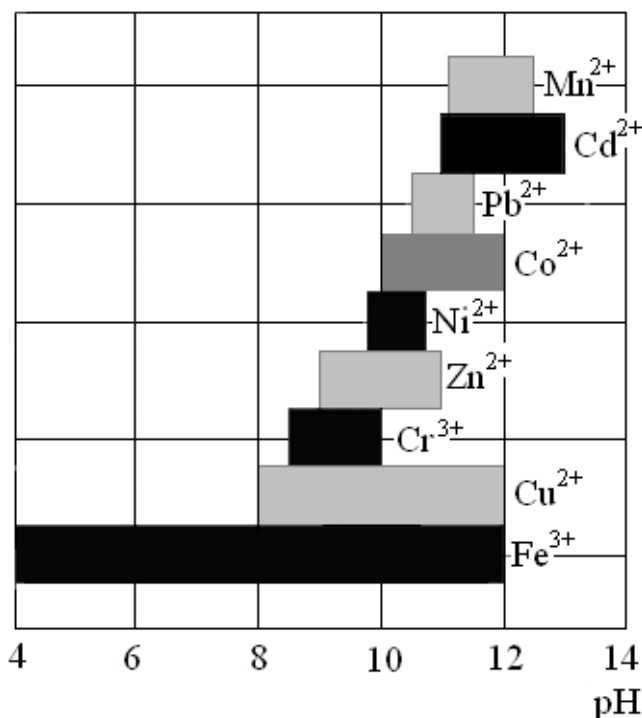


Рис. 2. Диаграмма значений рН, обеспечивающих минимальную растворимость гидроксидов металлов в воде

Из диаграммы на рис. 2, где приведен интервал значений рН, обеспечивающих минимальную растворимость, следует, что осаждение гидроксидов тяжелых металлов в одном интервале рН практически невозможно.

Для минимизации растворимости гидроксидов тяжелых металлов сточные воды целесообразно, как это следует из представленной диаграммы, разделить на 4 потока и производить осаждение до заданных значений рН, интервал которых и осаждаемые металлы представлены в табл. 2. Пользуясь указанной диаграммой, можно сформировать другие потоки в зависимости от

**Оптимизация интервалов значений pH для извлечения металлов
из сточных вод**

| Поток | Удаляемые металлы при минимальной растворимости гидроксидов | Интервал pH |
|-------|---|-------------|
| 1 | Cr, Zn, Cu, Fe | 9-10 |
| 2 | Ni, Co, Zn, Cu, Fe | 10,0-10,7 |
| 3 | Pb, Cd, Co, Cu, Fe | 11,0-11,5 |
| 4 | Mn, Cd, Co, Cu, Fe | 11,2-12,0 |

конкретного состава сточных вод.

В настоящее время на промышленных предприятиях такое разделение потоков не производится (осаждение происходит при pH 6,5-8,5), поэтому остаточное содержание ионов тяжелых металлов в очищенных сточных водах в десятки и сотни раз выше требований ПДК.

4. Экспериментальное исследование процесса осаждения гидроксидов тяжелых металлов из разбавленных водных растворов

В литературе отмечается, что при нейтрализации солей тяжелых металлов имеет место образование не только гидроксидов металлов, но и основных солей с определенным стехиометрическим составом. Однако крайне мало данных по осаждению гидроксидов металлов в условиях, характерных для очистки сточных вод, когда: концентрации растворов невелики, температура близка к комнатной, процесс осаждения осуществляется за десятки минут и выдержка осадка в маточном растворе отсутствует. Кроме этого, сточные воды, помимо ионов тяжелых металлов, содержат значительное количество солей железа (III).

pH-метрическим методом исследовано взаимодействие разбавленных растворов (концентрация на уровне 10^{-2} моль/л) с 0,1 N раствором едкого натра при комнатной температуре и равномерном введении раствора едкого натра в течение не более 60 мин (условия, характерные для очистки сточных вод). В аналогичных условиях исследовано совместное осаждение гидроксидов в системе соль металла - хлорное железо.

На рис. 3 приведены результаты потенциометрического титрования солей меди, кобальта, цинка, никеля, хрома и железа.

Как следует из представленных данных, практически во всех случаях имеет место образование основных солей, и только для солей никеля (II) и железа (III) осаждение заканчивается при отношении OH/Me близком к 2 или 3, что свидетельствует об образовании в основном гидроксидов металлов.

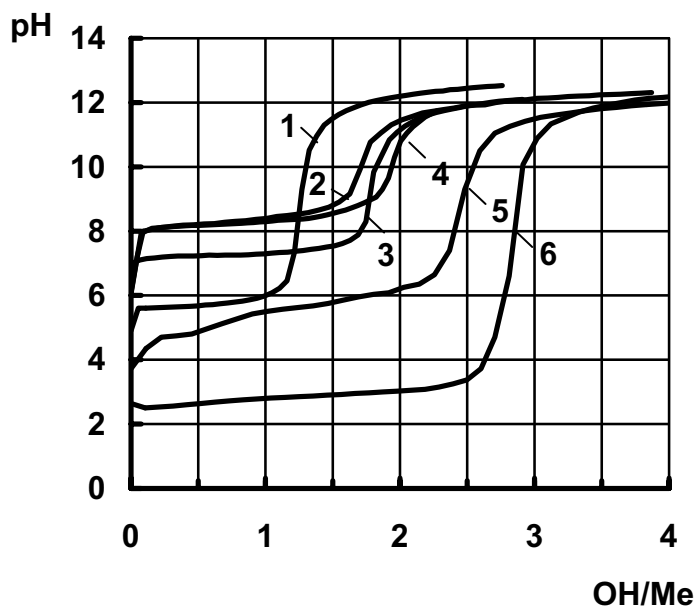


Рис. 3. Зависимость значений pH от мольного отношения OH/Me при потенциметрическом титровании солей двух- и трехвалентных металлов 0,1 N раствором едкого натра. Объем титруемого раствора 50 мл. Концентрация соли металла (моль/л):

1 - CuCl_2 ($2,23 \cdot 10^{-2}$); 2 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($1,34 \cdot 10^{-2}$); 3 - ZnCl_2 ($1,65 \cdot 10^{-2}$);
4 - NiCl_2 ($2,11 \cdot 10^{-2}$); 5 - CrCl_3 ($0,92 \cdot 10^{-2}$); 6 - FeCl_3 ($0,97 \cdot 10^{-2}$)

В табл. 3 приведены полученные данные по значениям pH начала осаждения в сравнении с литературными данными. В этой же таблице представлены формулы основных солей, рассчитанные по скачку значений OH/Me.

Таблица 3

Результаты потенциметрического титрования растворов солей тяжелых металлов едким натром

| Соль металла | pH начала осаждения | | Мольное отношение OH/Me в точке нейтрализации | Эмпирическая формула |
|----------------------------|--------------------------|---------------------|---|--|
| | экспериментальные данные | литературные данные | | |
| CuCl_2 | 5,4 | 5,4-6,9 | $1,23 \pm 0,01$ | $1,6 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 8,0 | 7,2-8,7 | $1,78 \pm 0,04$ | $8,1 \text{ Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ |
| ZnCl_2 | 7,1 | 5,2-8,3 | $1,82 \pm 0,01$ | $10,1 \text{ Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ |
| NiCl_2 | 8,0 | 6,7-8,2 | $1,96 \pm 0,05$ | $49 \text{ Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCl}_2$ |
| CrCl_3 | 4,7 | 4,6-5,6 | $2,50 \pm 0,02$ | $5 \text{ Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{CrCl}_3$ |
| FeCl_3 | 2,5 | 2,2-3,2 | $2,93 \pm 0,05$ | $42 \text{ Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{FeCl}_3$ |

Из данных табл. 3 следует, что в условиях, характерных для очистки сточных вод, процесс осаждения сопровождается образованием основных солей нестехиометрического состава. Полученные данные по рН начала осаждения удовлетворительно согласуются с литературными данными.

При осаждении гидроксидов тяжелых металлов с гидроксидом железа имеет место как совместное осаждение (Cr^{3+}), так и последовательное осаждение вначале гидроксида железа, а затем основной соли другого металла (рис.4).

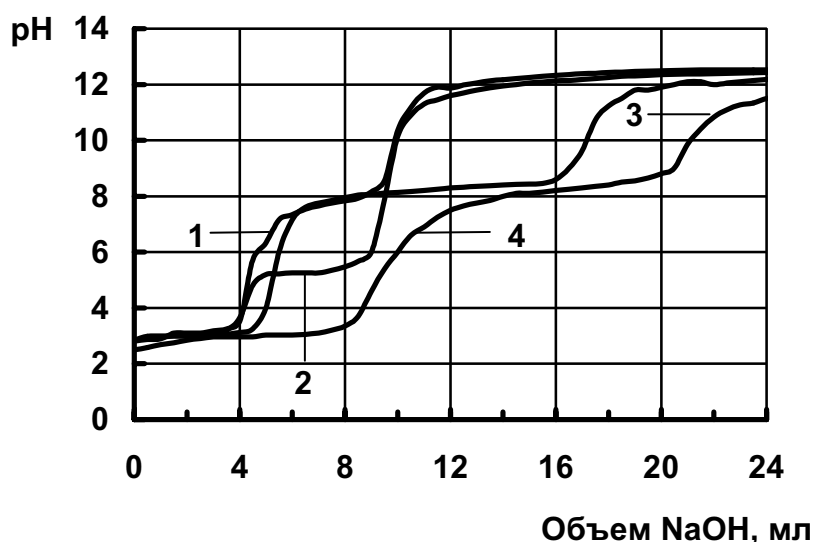


Рис. 4. Потенциометрическое титрование смесей солей двухвалентных металлов и хлорида железа 0,101 N раствором едкого натра. Объем раствора 50 мл. Содержание (моль/л):

- | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1 - ZnCl_2 (0,0062), | FeCl_3 (0,0036); | 3 - NiCl_2 (0,0136), | FeCl_3 (0,0040); |
| 2 - CuCl_2 (0,0074), | FeCl_3 (0,0032); | 4 - CoCl_2 (0,0138), | FeCl_3 (0,0065) |

По данным рис. 3 и 4 проанализированы значения отношения приращения рН при изменении объема щелочи V ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), являющиеся тангенсом угла линейного участка скачка рН для всех солей металлов и их смесей с хлоридом железа.

Довольно четко прослеживается закономерность - чем больше мольное отношение Fe/Me , тем меньше значение $\Delta\text{pH}/\Delta V$. Из этого следует, что при больших значениях Fe/Me первый скачок рН связан не только с осаждением гидроксида железа, но и с вовлечением в этот процесс ионов другого металла.

Полученные данные хорошо согласуются с литературными моделями механизмов сорбции ионов металлов на гидроксиде железа. На первой стадии осаждения образовавшийся гидроксид железа способен к поверхностной адсорбции ионов другого металла. На второй стадии при завершении процесса осаждения гидроксида железа возможно образование двойных гидроксидов, на

третьей стадии имеет место объемное осаждение гидроксидов или основных солей соответствующих металлов.

ИК-спектроскопическое исследование соосажденных гидроксидов тяжелых металлов и гидроксида железа показало, что соосажденные осадки в основном являются механической смесью гидроксидов, однако в некоторых случаях (Co – Fe, Ni – Fe) имеет место образование двойных гидроксидов (твердых растворов замещения) с некоторой степенью ферритизации осадка.

5. Обоснование методов утилизации шламов Уфимского моторостроительного производственного объединения и разработка рекомендаций по использованию очищенных сточных вод

Для выбора способа утилизации шламов и снижения их опасности для окружающей среды необходима количественная оценка потенциальной опасности шламов и научно обоснованный выбор методов утилизации. Разработанные в главе 3 технологические методы повышения эффективности реагентного метода открывают возможность сокращения водопотребления за счет организации оборотного водоснабжения путем частичного использования очищенных сточных вод.

5.1. Оценка опасности шлама для окружающей среды

Кроме сточных вод с определенным содержанием тяжелых металлов, загрязняющих окружающую среду, реагентный метод приводит также к образованию минеральных шламов, в которых токсичные тяжелые металлы представлены в виде гидроксидов и основных солей.

По экспериментальным данным химического анализа шламов показано, что шлам общезаводских очистных сооружений Уфимского моторостроительного производственного объединения, содержащий в своем составе кроме воды, карбоната кальция, диоксида кремния и адсорбированных нефтепродуктов небольшое количество гидроксидов тяжелых металлов (табл. 4), относится к использованию современной методики расчета, учитывающей большое число токсико-гигиенических и физико-химических параметров, к третьему классу опасности (умеренно-опасный отход).

Данная характеристика шламов (определение класса опасности) не дает количественной оценки их потенциальной опасности при попадании в окружающую среду. В данной работе предложен метод количественной оценки потенциальной опасности шламов при попадании их в водные объекты, учитывающий содержание металлов, экстрагируемых ацетатно-аммонийным буфером, и значения их ПДК для водоемов различного назначения.

**Результаты количественного химического анализа шламов общезаводских
очистных сооружений УМПО**

| | Определяемые вещества | Ед. изм. | Концен- трация | Погрешность измерения |
|----|--------------------------|-------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | Mn ²⁺ | мг/кг | 240 | ±25 |
| 2 | Cu ²⁺ | //-// | 200 | ±50 |
| 3 | Ni ²⁺ | //-// | 700 | ±50 |
| 4 | Pb ²⁺ | //-// | 60 | ±10 |
| 5 | Zn ²⁺ | //-// | 800 | ±50 |
| 6 | Cd ²⁺ | //-// | 125 | ±25 |
| 7 | Co ²⁺ | //-// | 50 | ±10 |
| 8 | Cr ²⁺ | //-// | 400 | ±50 |
| 9 | Fe ³⁺ | //-// | 10000 | ±500 |
| 10 | SiO ₂ | % | 25 | ±2 |
| 11 | Нефтепродукты | % | 2 | ±0,2 |
| 12 | Карбонаты Ca и Mg* | % | 20 | ±3 |
| 13 | Влага | % | 51 | ±3 |
| | Итого: | % | 100 | ±3 |

*Соотношение карбонатов кальция и магния 90:10

Разработанный метод заключается в следующем.

Обозначим через V объем воды в литрах, который необходимо добавить к 1 кг шлама, чтобы концентрация каждого из тяжелых металлов в воде была равна C_i (мг/дм³). Таким образом,

$$C_i = \frac{x_i}{V}, \quad (6)$$

где x_i - содержание каждого из тяжелых металлов в сухом шламе (мг/кг).

В соответствии с условиями спуска сточных вод в водоемы можно записать

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \leq 1 \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{V \cdot \text{ПДК}_i} \leq 1. \quad (7)$$

Полученную зависимость можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\text{ПДК}_i} = V, \quad (8)$$

где V - минимальный объем воды, свободной от загрязнений, в литрах, достаточный для безопасного разбавления 1 кг шлама до допустимых концентраций и условный критерий потенциальной опасности гальваношламов (чем больше

объем воды, необходимый для разбавления шлама до получения допустимых концентраций тяжелых металлов, тем большую опасность он представляет).

Значения x_i соответствуют результатам анализа вытяжек, полученных при обработке образцов шлама ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8, и характеризуют концентрацию той доли металлов, которая является наиболее доступной для вовлечения в миграционные процессы при попадании в соответствующие неблагоприятные условия окружающей среды.

Расчеты показали, что при гипотетическом разбавлении 1 кг шлама водой, свободной от загрязнений, с целью получения воды, соответствующей качеству водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, потребуется 135 м³ чистой воды; для получения воды, удовлетворяющей требованиям ПДК водоемов рыбохозяйственного назначения, - 187 м³ чистой воды. Полученные данные свидетельствуют о высокой потенциальной опасности шлама.

5.2. Разработка методов снижения опасности шламов для окружающей среды

Разработаны три метода снижения опасности шламов для окружающей среды. Первый метод основан на извлечении ионов тяжелых металлов из шлама при взаимодействии с соляной кислотой. Второй метод предусматривает высушивание шлама и использование его в качестве минерального порошка в составе асфальтобетонных смесей при строительстве автомобильных дорог (низкотемпературная цементация). Третий метод предусматривает вовлечение влажного шлама в состав глиняной массы при производстве керамзита (высокотемпературная цементация).

При взаимодействии шламов с соляной кислотой наблюдаются характерные изменения рН среды, свидетельствующие о переходе карбоната кальция и гидроксидов тяжелых металлов в соответствующие хлориды металлов.

Показано, что экспериментальные данные по кинетике растворения шламов в соляной кислоте лучше всего описываются следующим эмпирическим уравнением:

$$\text{pH} = \text{pH}_0 + \text{pH}^* \cdot \frac{kt}{1 + kt}, \quad (9)$$

где рН - значение рН суспензии шлама ко времени t , мин;

pH_0 - начальное значение рН суспензии после смешения с соляной кислотой;

pH^* и k - эмпирические константы.

Данное уравнение легко преобразуется к виду

$$\frac{t}{\text{pH} - \text{pH}_0} = \frac{1}{\text{pH}^* \cdot k} + \frac{1}{\text{pH}^*} \cdot t, \quad (10)$$

где в координатах $\frac{t}{\text{pH} - \text{pH}_0}$ — t должна иметь место линейная зависимость.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат,

$$A = \frac{1}{\text{pH}^* \cdot k}, \quad (11)$$

а тангенс угла α наклона прямой

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{\text{pH}^*}. \quad (12)$$

По тангенсу угла наклона можно рассчитать pH^* , а зная pH^* , можно вычислить константу k :

$$k = \frac{1}{A \cdot \text{pH}^*}. \quad (13)$$

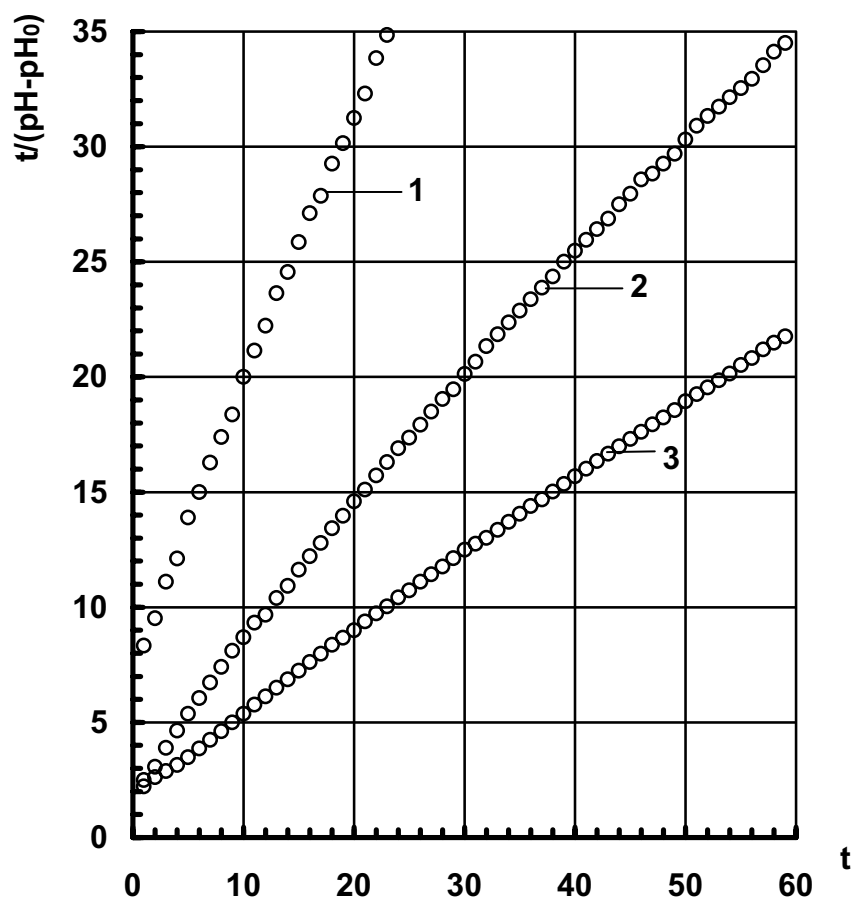


Рис. 5. Соотношение между $t/\text{pH} - \text{pH}_0$ и t при взаимодействии шлама с 0,1 N раствором соляной кислоты. Навеска шлама 0,95 г (влажность 51%), объем раствора 50 мл. Раствор содержит (мл HCl): 1 – 5; 2 – 15; 3 – 20

На рис. 5 представлены результаты расчетов, показывающие удовлетворительное соответствие экспериментальных данных предложенному эмпирическому уравнению.

Расчеты показали, что при химическом обезвреживании шлама на 100 т шлама, содержащего 50 т воды, на химическую реакцию карбоната кальция и растворимых гидроксидов тяжелых металлов потребуется 80 т 10%-ного раствора соляной кислоты. При этом будет получено ~ 120 т 18%-ного раствора хлористого кальция, содержащего ~100 кг хлоридов тяжелых металлов и 56 т

обезвреженного шлама, содержащего 28 т воды.

Обезвреженный шлам, не содержащий растворимых форм тяжелых металлов, не опасен для водных объектов.

Раствор хлористого кальция может быть использован в качестве ускорителя гелеобразования в рецептурах гелеобразующих композиций на основе алюмосиликатов, применяемых для снижения обводненности добываемой нефти.

Исследование метода низкотемпературной цементации показало, что после удаления влаги высушиванием или взаимодействием с оксидом кальция исследуемый шлам по своим физико-химическим показателям соответствует нормам, предъявляемым к минеральным порошкам, которые рекомендуется применять для всех типов асфальтобетонных смесей при строительстве автомобильных дорог.

Способ высокотемпературной цементации шлама основан на использовании влажного шлама в составе глинистого сырья при производстве керамзита, получаемого высокотемпературным обжигом глинистых гранул. Для обоснования этого способа использования шлама исследовано поведение воздушно-сухих гидроксидов тяжелых металлов и соосажденных с гидроксидом железа при температурном воздействии.

Термогравиметрические исследования показали, что гидроксиды тяжелых металлов при высокотемпературном воздействии образуют оксиды (в температурном интервале от 180 до 420 °С (за исключением основной соли меди)), обладающие существенно меньшей растворимостью в воде, а соосажденные с гидроксидом железа гидроксиды металлов - нерастворимые ферриты (400-650°С). Поэтому высокотемпературная цементация в матрице из глинистого сырья является достаточно эффективным процессом утилизации шламов, содержащих гидроксиды тяжелых металлов.

Для практического использования с минимальными изменениями в технологии производства рекомендуемое количество шлама в составе глинистого сырья не должно превышать 5 %.

5.3. Рекомендации по повторному использованию очищенных сточных вод

Для повышения эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванического производства УМПО в соответствии с данными, представленными в главе 3, кислотного-щелочного стока, объединенный с обезвреженным цианистым стоком, рекомендуется смешивать с общезаводским стоком после доведения значений рН с 6,5-8,5 до 10-10,5. Расчеты показали,

что остаточное содержание ионов тяжелых металлов снизится при этом от 2 до 70 раз (для Mn^{2+} до 4000 раз). Таким образом, только за счет изменения pH может быть достигнуто существенное повышение эффективности реагентного метода.

Обезвреженный хромистый сток, объем которого находится на уровне 100000 м³/год и содержит кроме ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} в незначительном количестве ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} , нейтрализуется до pH 7,5-9,5.

В настоящее время после обезвреживания и удаления гидроксида шлама очищенная вода сбрасывается в общезаводскую систему канализации. Для более полного удаления гидроксидов тяжелых металлов рекомендуется изменить pH осаждения до 9,7-10,0, что обеспечит полное осаждение ионов Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} и только растворимость $Cd(OH)_2$ будет в 4 раза выше минимальной растворимости.

Полный возврат очищенного хромистого стока в основное производство невозможен из-за повышенного содержания по сульфат-ионам. Однако примерно на 50% очищенный хромистый сток может быть возвращен и использован в процессе промывки деталей после гальванических ванн. Согласно имеющимся литературным данным, очищенный хромистый сток рекомендуется использовать также при приготовлении смазочно-охлаждающих жидкостей.

Экономический эффект от общего сокращения водопотребления за счет организации оборотного водоснабжения (60000 м³/год) соответствует 456 тыс руб./год.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен расчет растворимости гидроксидов железа (III), хрома (III), цинка (II), кадмия (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), марганца (II) и свинца (II) в водных растворах, основанный на учете суммарных концентраций катиона металла и всех его гидроксокомплексов, рассчитываемых из произведений растворимости гидроксида металла, констант гидролиза, общих или ступенчатых констант образования комплексов и ионного произведения воды. Проведено сопоставление минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов со значениями предельно-допустимых концентраций (ПДК) ионов металлов в водоемах. Установлено, что реагентный метод, основанный на осаждении гидроксидов, не обеспечивает достижение показателей по ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения ни по одному из изученных гидроксидов (кроме хрома). Для водоемов культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водопользования достижение значений ПДК возможно только для гидроксидов хрома, меди и марганца.

2. Показано, что значения рН, обеспечивающие минимальную растворимость гидроксидов металлов, сильно отличаются друг от друга и находятся в интервале от 4 до 13, что в принципе не позволяет оптимизировать процесс осаждения гидроксидов при одновременном присутствии различных металлов в растворе. При значениях рН 6,5-8,5, разрешенных для сброса сточных вод в водоемы, в максимальной степени может быть осажден только гидроксид железа. Гидроксиды железа, хрома, цинка и меди при совместном присутствии ионов металлов в сточных водах полностью осаждаются только при рН 9-10, при рН 10,0-10,7 совместно могут быть осаждены гидроксиды кобальта, цинка, никеля, меди и железа, при рН 11,0-11,5 - гидроксиды кадмия, свинца, кобальта, меди и железа, при рН 11,2-12,0 возможно совместное осаждение гидроксидов марганца, кадмия, кобальта, меди и железа. Для Уфимского моторостроительного производственного объединения повышение эффективности реагентного метода может быть достигнуто за счет изменения рН кислотного стока с 6,5-8,5 до 10,0-10,5, а хромистого стока до 9,7-10,0, что снижает остаточное содержание отдельных тяжелых металлов в сточных водах в 2-60 раз.

3. На основании данных рН-метрического исследования взаимодействия солей меди, кобальта, цинка, никеля, хрома и железа с едким натром в водных растворах установлено, что в форме почти чистых гидроксидов осаждаются только железо и никель, остальные металлы осаждаются в форме основных солей переменного состава. Склонность к соосаждению гидроксидов металлов с гидроксидом железа может быть выражена следующим рядом: $Cr > Co > Cu > Zn > Ni$. Предложен механизм соосаждения гидроксидов металлов, основанный на представлениях о гидроксиде железа как амфотерном полиэлектролите.

4. Исследован элементный и компонентный состав шлама общезаводских очистных сооружений Уфимского моторостроительного производственного объединения и изучена опасность шлама для окружающей среды. Предложен метод оценки потенциальной опасности шламов для водных объектов, основанный на учете содержания извлекаемых при рН=4,8 тяжелых металлов из шлама и значений их ПДК для водоемов, позволяющий рассчитать объем воды, необходимый для гипотетического разбавления шлама до безопасного уровня.

5. Разработаны методы снижения опасности шлама для окружающей среды, основанные на удалении растворимых форм тяжелых металлов шлама соляной кислотой, на использовании шлама в составе асфальтобетонных смесей (низкотемпературная цементация) и в составе керамзита (высокотемпературная цементация).

6. Разработаны рекомендации по частичному использованию очищенных сточных вод в производстве смазочно-охлаждающих жидкостей и процессах промывки гальванических покрытий.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Пестриков С.В., Красногорская Н.Н., Святохина В.П., Исаева О.Ю., Шамуратова А.С. Потенциальная экологическая опасность шламов гальванических производств для водных объектов // Безопасность жизнедеятельности. - 2002. - № 2. - С. 18-21.

2. Святохина В.П., Исаева О.Ю., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Расчет минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде // Журнал физической химии. - 2002. - Т. 76. - № 2. - С. 1416-1417.

3. Святохина В.П., Исаева О.Ю., Шамуратова А.С., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Расчет рН осаждения гидроксидов тяжелых металлов // Башкирский химический журнал. - 2001. - Т. 8. - № 4. - С. 24-25.

4. Пестриков С.В., Александров И.В., Святохина В.П., Кильмаметов А.Р., Красногорская Н.Н. Применение рентгенофазового анализа при исследовании компонентного состава шламов гальванических производств // Башкирский химический журнал. - 2002. - Т. 9. - № 1. - С. 49-52.

5. Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Святохина В.П. Физико-химический анализ реагентного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Вестник УГАТУ. - 2001. - № 2(4). - С. 51-57.

6. Красногорская Н.Н., Пестриков С.В., Святохина В.П. Перспективные технологии утилизации шламов гальванических производств // Новые материалы и технологии – 98.: Тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф. – М.: МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского, 1998. - С. 316-317.

7. Святохина В. П. Токсичные металлы в шламах гальванического производства УМПО // Безопасность жизнедеятельности.: Тез. докл. II Республиканского конкурса науч. работ студентов вузов РБ. – Уфа: УГАТУ, 1998. - С. 11-12.

8. Святохина В.П., Яковлев А. В., Чавельча Е. В., Доценко И.Н., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Загрязнение окружающей среды некоторыми микроэлементами // Экология и здоровье женщин и детей в Республике Башкортостан.: Материалы докл. Республиканской науч.-практич. конф.- Ч.П.- Уфа: Уфимск. науч.-исслед. инст. медицины труда и экол. чел., 1998. - С.127-129.

9. Святохина В.П. Тяжелые металлы в шламе гальванического производства // Студент и научно-технический прогресс.: Материалы XXXVII Международной науч. студ. конф. - Новосибирск: НГУ, 1999. - С. 42- 43.

10. Святохина В.П., Пестриков С. В., Красногорская Н. Н. Экологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами // Экология, труд, здоровье. Взгляд в XXI век.: Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. – Ч. II. - Уфа: УНИИ МТ и ЭИ, 1999. - С. 21-25.

11. Святохина В.П., Шумков Л.В., Колосницын В.С., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Физико-химическое обоснование утилизации шламов при производстве керамзита // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат.: Сб. материалов Всероссийской науч.-техн. конф. - Пенза: ПДЗ, 1999. - С. 18-19.

12. Святохина В.П., Струговец И.Б., Соклаков В.А., Мезенцев В.Е., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Применение шламов очистных сооружений при строительстве автомобильных дорог // Вторичные ресурсы: социально-экономические, экологические и технологические аспекты.: Сб. материалов Международной науч.-практич. конф. - Пенза: ПДЗ, 1999. - С. 22-23.

13. Кипель О.В., Шамуратова А.С., Фахрисламов Р.Г., Святохина В.П., Пестриков С.В. Очистка сточных вод от токсичных солей никеля, меди и цинка // Наука-образование-производство в решении экологических проблем.: Материалы докл. Международной науч.-техн. конф. - Уфа: УГАТУ, 1999. - С. 92-94.

14. Святохина В.П., Сафарова В. И., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Особенности поведения гидроксидов тяжелых металлов в шламах // Почва, отходы производства и потребления: проблемы охраны и контроля.: Сб. материалов Международной науч.-практич. конф. - Пенза: ПДЗ, 1999. - С.113-116.

15. Исаева О. Ю., Еникеева Д. И., Святохина В.П., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Изучение осаждения токсичных солей кобальта и хрома при реагентной очистке сточных вод // “Наука-образование-производство” в решении экологических проблем.: Материалы Международной науч.-техн. конф. - Уфа: УГАТУ, 1999. - С. 94-95.

16. Святохина В. П. Расчет класса опасности шлама общезаводских очистных сооружений УМПО // Безопасность жизнедеятельности.: Тез. докл. III Республиканского конкурса научных работ студентов вузов РБ. - Уфа: УГАТУ, 2000. - С. 19-20.

17. Святохина В.П., Кипель О. В., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Исследования эффективности реагентной очистки сточных вод от токсичных солей меди // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат.: Сб. материалов Всероссийской конф. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 45- 47.

18. Святохина В.П. Шамуратова А.С., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Анализ условий очистки сточных вод от токсичных солей цинка путем

осаждения // Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования.: Сб. материалов Международно-практич. конф. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 109-111.

19. Святохина В.П., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Оценка эффективности очистки сточных вод от токсичных солей кадмия реagentным методом // Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования.: Сб. материалов Международно-практич. конф. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 107-108.

20. Святохина В.П., Фахрисламов Р.Г., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. О низкой эффективности реagentного метода для никельсодержащих сточных вод // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат.: Сб. материалов Всероссийской конф. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 44-45.

21. Святохина В.П., Еникеева Д. И., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Оптимизация условий осаждения гидроксида хрома (III) при очистке сточных вод // Экологическая безопасность регионов России.: Сб. материалов межрегионального науч.-техн. семинара. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 74-76.

22. Святохина В.П., Исаева О. Ю., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Термодинамический анализ очистки кобальтсодержащих сточных вод реagentным методом // Экологическая безопасность регионов России.: Сб. материалов межрегионального науч.-техн. семинара. - Пенза: ПДЗ, 2000. - С. 80-82.

23. Святохина В.П., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. О возможности применения шламов общезаводских очистных сооружений в строительном комплексе // Перспективы развития лесного и строительного комплексов, подготовки инженерных и научных кадров на пороге XXI века.: Сб. информ. материалов Международной науч.-техн. конф. - Ч. II. - Брянск: БГИТА, 2000. - С. 29-30.

24. Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Святохина В.П., Красногорская Н.Н. Оценка эффективности реagentного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств // Защитные покрытия в приборостроении и машиностроении.: Сб. материалов Всероссийской науч.-практич. конф. - Пенза: ПДЗ, 2002. - С. 61-63.

25. Пестриков С.В., Святохина В.П., Исаева О.Ю., Красногорская Н.Н. Физико-химический анализ реagentного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Промышленная экология. Международные стандарты качества ISO серии 9001 и 14000.: Материалы специализир. конф. и семинара. - Уфа, 2002. - С. 29-32.