

УДК 504.4.062.2(574)

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Канд. геогр. наук М. Ж. Бурлибаев

Доктор хим. наук Н. Н. Дыханов

Гальванические цеха металлообрабатывающих производств рассматриваются как один из основных источников сброса ионов тяжелых металлов в речные экосистемы. Предложено заменить гидроксидный способ на оксикарбонатный метод очистки сточных вод.

В Республике Казахстан проблема чистой воды становится наиболее актуальной проблемой современности, объясняемая в первую очередь повальным загрязнением практически всех крупных водотоков страны, в том числе ионами тяжелых металлов. Известно, что среди многообразных токсикантов, поступающих в поверхностные воды, наибольшее значение для гидробионтов и теплокровных имеют три класса веществ, а именно тяжелые металлы, пестициды и синтетические поверхностно-активные вещества, отличающиеся особой токсичностью. Например, токсикологическая угроза тяжелых металлов для речных экосистем живых организмов (являющихся биоконцентраторами металлов), определяется прежде всего труднорастворимостью и сохранением длительное время, способностью деградировать и мутировать организмы, а с отмиранием организмов оседать в донных отложениях и, как следствие, возобновлять свое участие в кругообороте веществ. О токсических свойствах тех или иных загрязняющих ингредиентов имеется множество научных трудов, опубликованных как в нашей стране, так и за рубежом, среди которых при-

менительно для данной работы хотели бы отметить работы следующих авторов, таких как А. С. Лукьяненко [4], В. В. Метелев и др. [5], П. Н. Линник, Б. И. Набиванец [3], Л. П. Брагинский и др. [1], А. В. Топачевский [12] и так далее. Учитывая направленность данной статьи на анализ деятельности антропогенных источников сброса ионов тяжелых металлов в поверхностные воды, подробное описание токсичности этих ингредиентов не входит в план нашей работы, поэтому интересующихся проблемами их токсичности отсылаем к работам вышеперечисленных авторов.

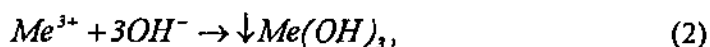
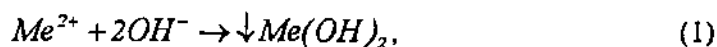
При определении источников попадания металлов в поверхностные воды необходимо подчеркнуть, что они имеют наравне с антропогенными и естественные природные источники попадания из земной коры. В противовес этому современные токсические концентрации в воде таких тяжелых металлов как Mn, Ni, Cr, Zn, As, Cd, Co, Pb, Cu имеют исключительно антропогенного происхождения из горнорудной, металлообрабатывающей, химической и других промышленности. Нас прежде всего интересует сброс сточных вод гальванических производств, содержащих повышенные концентрации ионов тяжелых металлов.

В металлообрабатывающей промышленности Казахстана, как и в бывшем Союзе ССР широко распространены, согласно ГОСТ 9.305-84, стандартизированные электрохимические процессы цинкования, кадмирования, никелирования, меднения, оловянирования, хромирования, оксидирования и полирования. При этом цинкование и кадмирование стальных и латунных деталей осуществляют из комплексных аммиакатных электролитов, в которых содержание солей аммония многократно превосходит содержание соединений тяжелых металлов, а для нанесения хромовых покрытий используются соединения шестивалентного хрома, преимущественно - хромовый ангидрид. Следует особо подчеркнуть, что во всех гальванопроизводствах нанесению всех покрытий на металлические детали предшествует очистка поверхности последних от остатков смазочных и абразивных материалов путем промывки в водных растворах, содержащих смеси гидроксидов, карбонатов и фосфатов щелочных металлов, а удаление слоя окислов сопровождается травлением в растворе серной, соляной и азотной кислот. Гальванические покрытия из легкоокисляющихся цветных металлов подвергаются пассивированию выдерживанием в

растворах соединений шестивалентного хрома или в «Лаконде». Как следствие, после каждого из этих процессов детали промываются проточной водой, что приводит к образованию больших объемов сточных вод, содержащих все компоненты исходных электролитов и технологических растворов. В экологическом отношении наиболее опасными компонентами объединенных сточных вод гальванических цехов являются ионы тяжелых металлов и соли аммония, входящие в состав электролитов, а также нитрит- и нитрат ионы, фосфат- ионы. С учетом токсикологических характеристик для всех ионов тяжелых металлов и ионов азотной группы установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) не только в воде хозяйственно-питьевых и рыбохозяйственных водоемов, но и в производственных сточных водах [8].

Все экологические беды поверхностных вод от загрязнения ионами тяжелых металлов происходят из-за того, что до сих пор в локальных очистных сооружениях гальванопроизводств мы не научились полностью осаждать эти ингредиенты. В большинстве металлообрабатывающих предприятий республики, для очистки сточных вод от суммы ионов тяжелых металлов, применяется гидроксидный метод.

При применении этого метода к кислым сточным водам добавляют щелочной реагент (гидроксид щелочного и щелочно-земельного металлов) до достижения некоторого оптимального уровня pH среды, вследствие чего основная масса ионов двухвалентных (Me^{2+}) и трехвалентных (Me^{3+}) тяжелых металлов осаждаются в виде смеси их малорастворимых в воде гидроксидов по уравнениям:



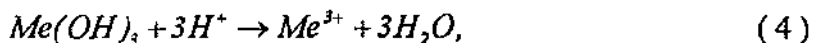
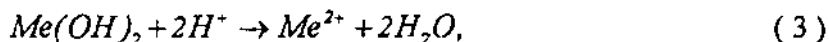
При этом, если в сточных водах наряду с ионами двух и трехвалентных тяжелых металлов, присутствуют ионы шестивалентного хрома, не осаждающихся по уравнениям (1) и (2), то перед добавлением щелочного реагента эти сточные воды подвергаются восстано-

вительной обработке, с целью превращения ионов шестивалентного хрома в ионы трехвалентного хрома.

Далее, суспензии гидроксидов тяжелых металлов, образующихся по уравнениям (1) и (2), подвергают отстаиванию до четкого разделения на два видимых слоя, после чего верхний слой отстоявшейся воды отделяют и нейтрализуют, а нижний слой сгустившейся суспензии обезвоживают фильтрованием при повышенном или уменьшенном давлении. Фильтрат тоже подлежит нейтрализации. Таким образом, «очищенные» сточные воды сбрасывают в городскую канализацию. Для повторного использования таких сточных вод в системе оборотного водоснабжения их необходимо подвергать дополнительному обессоливанию, которое, согласно литературным данным, может быть осуществлено одним из физико-химических способов, в частности, ионным обменом, электродиализом или ультрафильтрацией. Однако, дополнительное опреснение очищенных сточных вод от ионов тяжелых металлов требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, собственно, из-за чего и не получила широкого применения на практике.

Обезвоженные смеси гидроксидов тяжелых металлов, получаемые в процессе очистки сточных вод гальванических цехов от ионов тяжелых металлов, до недавнего времени сбрасывались промышленными предприятиями на городские свалки, поскольку экономически приемлемых способов утилизации ценных цветных металлов из таких смесей пока еще не найдено.

Санитарными нормами и правилами [9] сброс выделенных из сточных вод гидроксидов тяжелых металлов на городские свалки запрещен в связи с выносом токсичных ионов тяжелых металлов со свалок в водные объекты кислыми дождевыми и талыми водами, в которых гидроксиды растворяются по уравнениям:



Согласно указанными санитарным правилами [9], в настоящее время осадки смесей гидроксидов тяжелых металлов разрешается

« захоронять » (то есть долговременное складирование впредь до изыскания рациональных путей их практического использования) лишь на специальных полигонах, исключаящих опасность выноса ионов тяжелых металлов из мест захоронения осадков в водные объекты кислыми природными водами. Однако, для строительства таких спецполигонов требуются значительные капиталовложения и земельные площади. Кроме того, любые искусственные сооружения для захоронения токсичных промышленных отходов имеют ограниченный объем, по заполнении которого необходимо строить другие такие же сооружения со всеми вытекающими отсюда последствиями.

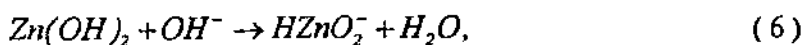
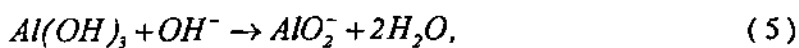
В последнее время в большинстве промышленно развитых странах мира ведутся интенсивные поиски экологически безопасных путей практического использования смесей гидроксидов тяжелых металлов, получаемых в процессах очистки ионов тяжелых металлов. В результате таких поисков в ряде отечественных и зарубежных работ смеси гидроксидов тяжелых металлов предложено подвергать совместному отверждению с портландцементом [7, 10], а продукты отверждения использовать в строительной индустрии, поскольку де они « не являются источником выделения химических веществ и радионуклидов ».

Как нам представляется, введение гидроксидов тяжелых металлов в бетоносмеси не предотвращает опасности вымывания токсичных ионов кислыми природными водами в водные объекты с поверхности бетонных изделий, а при механическом измельчении (истирании) последних - и из всей толщи. Кроме того, количество гидроксидов тяжелых металлов, которые можно вводить в цементно-гравийные или в глинисто-песчаные смеси, без ущерба для физико-химических свойств получаемых бетонов или кирпича, относительно не велики, то есть 5 - 10 % от массы цемента или 2,5 % от массы глины [2, 11]. Такой подход к решению проблемы может привести к таким ситуациям, когда заводы по производству бетона или кирпича в том или ином промышленном регионе окажутся не в состоянии использовать все количество гидроксидных осадков гальванических цехов металлообрабатывающих предприятий, дислоцирующихся в этом же регионе. В подобных ситуациях целесообразным предоставляется располагать надежным способом локального обезвреживания смесей гидроксидов тяжелых металлов, обеспечивающим возможность эко-

логически безопасного длительного складирования обзвуженных осадков на открытых площадках, отводимых местными органами экологии и санитарного надзора, не прибегая к строительству громоздких и дорогостоящих капитальных сооружений.

Но даже и при идеальном решении проблемы практического использования или захоронения осадков соединений тяжелых металлов, получаемых в процессах очистки сточных вод гальванических цехов, применяемый в республике гидроксидный способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов не обеспечивает такой степени очистки, при которой очищенную воду можно безопасно сбрасывать в систему канализации [6].

Основными причинами такой низкой эффективности гидроксидного способа очистки сточных вод гальванических цехов от суммы ионов тяжелых металлов кроются в следующем. Величины рН среды полного осаждения ионов разных тяжелых металлов из водных растворов щелочными реагентами по уравнениям (1) и (2) далеко не одинаковы, как не одинаковы и кислотно-основные свойства образующихся при этом гидроксидов. При этом полное осаждение суммы всех ионов тяжелых металлов из многокомпонентных сточных вод путем подщелачивания последних до какой-либо определенной величины рН среды потенциально невозможно, а остаточное содержание ионов разных тяжелых металлов в « очищенных » сточных водах при рН 9,0 - 9,5 существенно превышает их ПДК не только в воде поверхностных водоемов и водотоков, но и в производственных сточных водах, разрешаемых к сбросу в системы канализации. Это может быть объяснено только тем, что при введении щелочных реагентов в многокомпонентные сточные воды до величины рН, соответствующей полному осаждению наиболее трудно осаждаемого иона. При этом происходит частичное или полное растворение ранее выпавших в осадок гидроксидов наиболее легко осаждаемых ионов, например, по уравнениям:

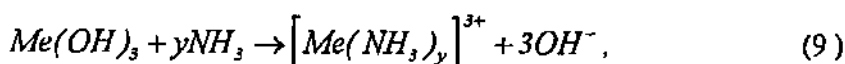
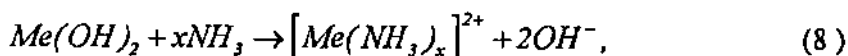


Полное осаждение суммы ионов тяжелых металлов из многокомпонентных сточных вод гальванических цехов, в которых применяются

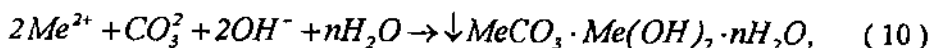
комплексные аммиачные электролиты, также невозможно в связи с наличием солей аммония, разрушающихся в щелочных средах по схеме:



Аммиак, образующийся по схеме (7), при обычной температуре не улетучивается из сферы реакции, а реагирует с первоначально выпавшими в осадок гидроксидами всех тяжелых металлов, переводя их в раствор в виде устойчивых комплексных соединений по уравнениям:



Немаловажным является и то, что технические средства, используемые на типовых сооружениях очистки сточных вод гидроксидным или любым другим реагентным способом, не обеспечивают исчерпывающего отделения очищенной воды от твердых продуктов ее очистки. По некоторым данным, при обработке многокомпонентных сточных вод смесью равномолекулярных количеств едкого натра и кальцинированной соды ионы трехвалентных тяжелых металлов осаждаются в виде гидроксидов по уравнению (2), а ионы двухвалентных металлов - в виде смеси их основных карбонатов (оксикарбонатов) по уравнению:



Оксикарбонаты двухвалентных тяжелых металлов менее растворимы в воде, чем гидроксиды тех же металлов, и значительно менее подвержены воздействию избытка осаждающего щелочного реагента. Кроме того, в отличие от аморфных гидроксидов тяжелых металлов, оксикарбонаты этих металлов имеют скрытокристаллическую структуру, благодаря которой они легко отделяются от воды отстаиванием

и фильтрованием. В связи с этим, в данной статье по повышению степени очистки сточных вод гальванического производства вместо гидроксидного способа рекомендуется оксикарбонатный способ.

При этом остаточное содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах, очищенных оксикарбонатным способом, в отсутствие солей аммония и при исчерпывающем отделении воды от твердых продуктов ее очистки, не превышает их ПДК в воде хозяйственно-питьевых водоемов, а общее содержание растворенных солей щелочных и щелочно-земельных металлов достигает 3 - 5 г/л. Несмотря на единственный недостаток этого способа, следует отметить, что такая вода без какой-либо дополнительной обработки пригодна для многих технических целей. Например, для мытья промплощадок и санитарно-технического оборудования, в качестве охлаждающего агента и т.д. Но для возврата в системы оборотного водоснабжения гальванических цехов ее необходимо подвергать обессоливанию любым известным физико-химическим методом, например, ионным обменом, электродиализом или ультрафильтрацией.

Для глубокой очистки сточных вод гальванического производства от суммы всех примесей ионного характера наиболее экономичным является сочетание реагентной очистки первичных сточных вод этого производства с двухступенчатым обессоливанием очищенной от ионов тяжелых металлов воды сначала методом электродиализа, а затем методом ионного обмена. Для практических целей представляется вполне достаточной первая из выше указанных ступеней обессоливания очищенной от ионов тяжелых металлов воды. Что касается сочетания ионов обменной очистки первичных сточных вод гальванического производства от суммы ионных примесей с последующей реагентной очисткой элюатов ионитовых фильтров от ионов тяжелых металлов, то важнейшими недостатками такого сочетания являются большие капитальные затраты на строительство очистных сооружений, дефицитность ионообменных смол и реагентов для регенерации ионитовых фильтров. Без решения проблемы утилизации элюатов ионитовых фильтров ионообменный способ, с экологической точки зрения, наносит вред окружающей среде, так как с элюатами в водные объекты может поступать в несколько раз больше количество солей, чем их содержится в самих сточных водах.

Приводимые рекомендации по повышению эффективности очистки сточных вод от суммы ионов тяжелых металлов включает комплекс природоохранных мероприятий, повышающих внедрение в гальванических цехах, а именно:

- водоохранную технологию обезжиривания поверхности металлических деталей перед гальванопокрытием при помощи специального моюще-обезжиривающего раствора «Николин - к» (названного в честь профессора Дыханова Н. Н.);

- замену аммиачных электролитов гальванопокрытия на другие стандартные (ГОСТ 9.305 - 84) электролиты, не содержащих солей аммония;

- замену гидроксидного способа очистки сточных вод от суммы ионов тяжелых металлов на оксикарбонатный способ;

- введение в технологию очистки сточных вод дополнительной стадии химического обезвреживания осаждаемых соединений тяжелых металлов путем ферритизации их смесей в концентрированных водных суспензиях или в так называемом «отстое» сточных вод.

Внедрение и реализация этих рекомендаций в комплексе водоохранных мероприятий обеспечит в свою очередь: возможность повторного использования очищенной воды для технических нужд с экологически безопасным сбросом ее избытка в систему канализации; возможности экологически безопасного долговременного складирования выделенных из сточных вод осадков соединений тяжелых металлов на открытых площадках, отводимых местными органами экологии и санитарного надзора, и использования этих осадков в качестве инертных наполнителей в производстве разнообразных строительных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский Л. П., Величко И.М., Щербань Э. П. Пресноводный планктон в токсической среде. - Киев: Наукова думка, 1987. - 180 с.
2. Быковац Б. Н., Глинина Л. А., Шевчик А. П. Сушка осадков сточных вод на предприятиях машиностроительной промышленности // Водоснабжение и санитарная техника. - 1989. - № 2. - С. 24 - 25.

3. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеоиздат, 1986. - 270 с.
4. Лукьяненко В. И. Общая ихтиотоксикология. - М.: Легпищепром, 1983. - 320 с.
5. Метелев В. В., Канаев А. И., Дзасохова Н. Г. Водная токсикология. - М.: Колос, 1971. - 248 с.
6. Очистка сточных вод цехов гальванопроизводств / Руководящий документ. РД 16 - 14.977 - 88. - М.: Минэлектротехпром СССР, 1988. - 205 с.
7. Патент Японии 3 57-19717. кл. С С2 F 11/00, опубл. В 1982 г. // Реферативный журнал. Сер. химия. - 1984. - 3 10. - С. 4 - 6.
8. Правила приема производственных сточных вод в системе канализаций населенных пунктов. - М.: МЖКХ РСФСР, 1985. - 104 с.
9. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов /Санитарные правила. - М.: Минздрав СССР, 1985. - 37 с.
10. Ратькова В. П., Суржко О. А., Рязанова Т.Ф. Утилизация шламов гальванических цехов в производстве облицовочных плиток // Очистка сточных вод и утилизация осадков в машиностроении. - М.: Машиностроение, 1987. - С. 27 - 35.
11. Солжан Н. Ф. Дело- потом деньги // Изобретатель и рационализатор. - 1988. - № 10. - С. 4 - 6.
12. Токсикология загрязнения водоемов /Под ред. А. В. Топачевского. - М.: Наука, 1973. - 204 с.

Казахский научно- исследовательский институт
мониторинга окружающей среды и климата

Украинский национальный научный центр
по охране вод

ӨЗЕН ЭКОСИСТЕМАСЫНЫҢ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ ИОНДАРЫМЕН ЛАСТАНУ ПРОБЛЕМАСЫ ТУРАЛЫ

Геогр. ғыл. канд.
Химия ғыл. канд.

М.Ж. Бүрлібаев
Н.Н. Дыханов

Өзен экосистемасының ауыр металдардың иондарымен ластануында металл өңдеу өндірістігінің гальваника цехтары ластанудың негізгі көз бұлағы ретінде қаралған. Өндірістік суларды тазалауда гидроксидтік тәсілді оксикарбонаттың тәсілге ауыстырылуы қажет екендігі ұсынылған.