

УДК 541.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАГЕНТНОГО МЕТОДА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Н. Н. КРАСНОГОРСКАЯ, С. В. ПЕСТРИКОВ, В. П. СВЯТОХИНА

Факультет экономики, менеджмента и финансов УГАТУ

Тел: (3472) 22 36 33 E-mail: bjd@ugatu.ac.ru

Показано, что при расчете растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде необходимо учитывать образование гидрокомплексов. Рассчитаны минимальные растворимости гидроксидов и доли вклада каждого из гидрокомплексов в общую растворимость. Проведено сравнение полученных значений с предельно допустимыми концентрациями гидроксидов тяжелых металлов в водоемах различного назначения. На основании расчетов оценена эффективность реагентного метода очистки сточных вод, основанного на осаждении гидроксидов тяжелых металлов. Показано, что данный метод следует признать малоэффективным, предложены пути повышения его эффективности

Растворимость гидроксидов; гидрокомплексы; реагентный метод очистки сточных вод; тяжелые металлы; сточные воды гальванических производств; предельно допустимая концентрация

Среди источников загрязнений водного бассейна особое место занимают сточные воды, содержащие ионы наиболее опасных тяжелых металлов: Cr, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Mn, Hg [1–3].

В окружающей среде не существует механизма самоочищения от тяжелых металлов — они лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов и оставляя повсюду нежелательные последствия этого взаимодействия [4–6].

Период полуудаления тяжелых металлов из почвы составляет весьма продолжительные периоды времени: для Zn от 70 до 150 лет, для Cd от 13 до 110 лет, для Cu от 310 до 1500 и для Pb от 740 до 5900 лет [6].

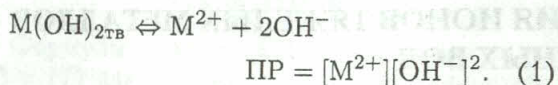
Особое место занимают сточные воды гальванических производств, содержащие токсичные тяжелые металлы. Объем сточных вод от гальванопроизводств в России составляет ориентировочно 700–800 млн м³/год [7]. В Уфе гальванические производства имеют более 30 предприятий, в основном машиностроительного и приборостроительного профиля [8]. В настоящее время через очистные сооружения предприятий машинострои-

тельного комплекса Республики Башкортостан проходит 16 млн тонн сточных вод в год. Превышение предельно допустимого сброса по ионам тяжелых металлов достигает 10–15 раз, что свидетельствует о низкой эффективности работы очистных сооружений.

Среди различных методов обезвреживания сточных вод гальванических производств [9–13] наибольшее распространение получил реагентный метод, который основан на переводе ионов тяжелых металлов в малорастворимые гидроксиды [9]. Указанный метод используется на 95% предприятий РФ. Широкому внедрению реагентной очистки сточных вод гальванических производств способствовало накопление гидроксидных шламов, которые также являются источниками загрязнения окружающей среды и утилизация которых является сложной научно-технической проблемой [14].

Реагентный метод основан на нейтрализации сточных вод гидроксидами натрия или кальция. Обычно нейтрализация осуществляется до pH ≤ 8,5. Нейтрализованные сточные воды отделяются от гидроксидного шлама и сбрасываются в канализацию. Очевидно, что эффективность реагентного метода определя-

ется растворимостью гидроксидов тяжелых металлов в воде и значениями pH осаждения, обеспечивающими минимальную растворимость. Обычно растворимость любого мало-растворимого соединения оценивают по значениям произведения растворимости (ПР):



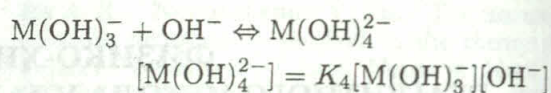
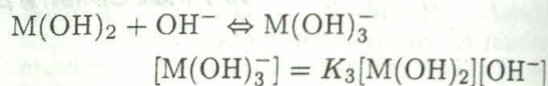
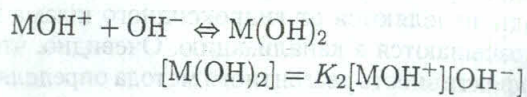
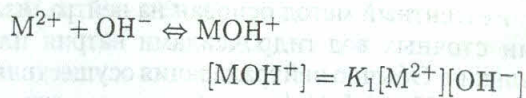
Однако такой подход к оценке растворимости гидроксидов тяжелых металлов не совсем корректен, так как при равновесии осадка с раствором в растворе могут присутствовать, кроме катиона металла, гидроксокомплексы различной степени основности, такие как MOH^{+} , $M(OH)_2$, $M(OH)_3^{-}$ и т. д., вносящие изменения в величину растворимости.

Целью настоящей работы являлся расчет растворимости гидроксидов тяжелых металлов с учетом наличия в растворе гидроксокомплексов, определение интервала pH, обеспечивающего минимальную растворимость, а также сравнение полученных данных по минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов со значениями предельно допустимых концентраций этих же металлов для водоемов различного назначения. Такой подход позволяет оценить эффективность реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и определить оптимальные значения pH, обеспечивающие минимизацию растворимости гидроксида в воде. Растворимость гидроксида металла в воде (S) равна суммарной концентрации всех химических форм ионов металлов в растворе над осадком:

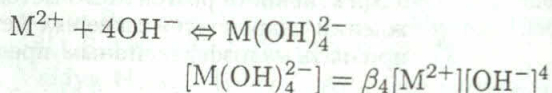
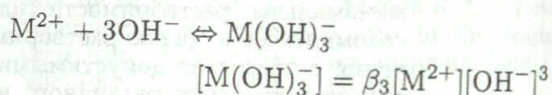
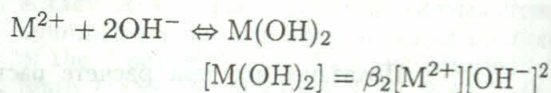
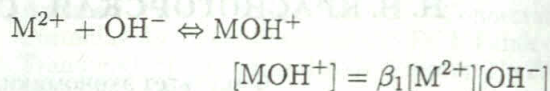
$$\begin{aligned} S &= [M^{2+}] + [MOH^{+}] + [M(OH)_2] + \\ &+ [M(OH)_3^{-}] + [M(OH)_4^{2-}] + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Концентрации гидроксокомплексов, вносящие свой вклад в растворимость гидроксидов тяжелых металлов, могут быть найдены из ступенчатых или общих констант образования комплексов следующим образом:

• из ступенчатых констант образования гидроксокомплексов

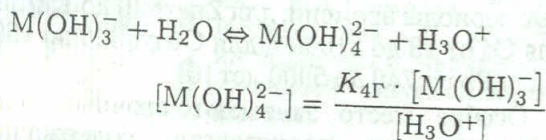
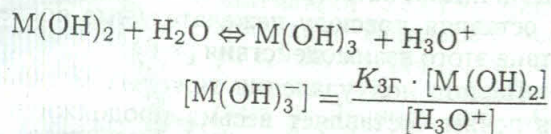
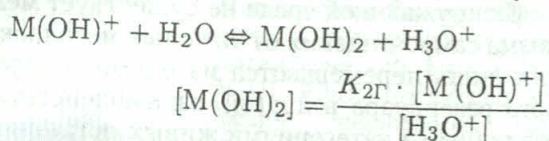
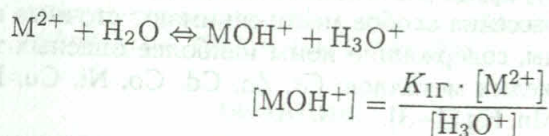


• из общих констант образования

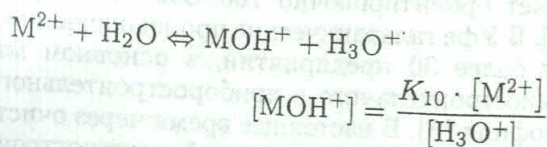


Для расчета концентрации гидроксокомплексов используются также:

• ступенчатые константы гидролиза

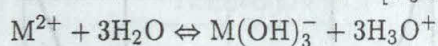


• или общие константы гидролиза

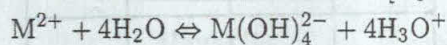




$$[M(OH)_2] = \frac{K_{20} \cdot [M(OH)^+]}{[H_3O^+]^2}$$



$$[M(OH)_3^-] = \frac{K_{30} \cdot [M(OH)_2]}{[H_3O^+]^3}$$



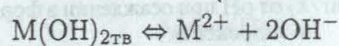
$$[M(OH)_4^{2-}] = \frac{K_{40} \cdot [M(OH)_3^-]}{[H_3O^+]^4}$$

- для ступенчатых констант гидролиза

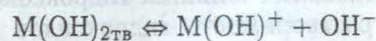
$$S = \frac{PP}{K_W^2} \left([H^+]^2 + K_{1Г} [H^+] + K_{1Г} K_{2Г} + \frac{K_{1Г} K_{2Г} K_{3Г}}{[H^+]} + \frac{K_{1Г} K_{2Г} K_{3Г} K_{4Г}}{[H^+]^2} + \dots \right); \quad (5)$$

Можно использовать также константы равновесия с участием твердой фазы

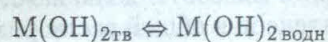
- для общих констант гидролиза



$$[M^{2+}][OH^-]^2 = K_{ТВ(0)} = PP$$



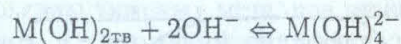
$$[M(OH)^+] = \frac{K_{ТВ(1)}}{[OH^-]}$$



$$[M(OH)_2] = K_{ТВ(2)}$$



$$[M(OH)_3^-] = K_{ТВ(3)} [OH^-]$$



$$[M(OH)_4^{2-}] = K_{ТВ(4)} [OH^-]^2$$

$$S = \frac{PP}{K_W^2} \left([H^+]^2 + K_{10} [H^+] + K_{20} + \frac{K_{30}}{[H^+]} + \frac{K_{40}}{[H^+]^2} + \dots \right); \quad (6)$$

- для констант равновесия с участием твердой фазы

$$S = \frac{[H^+]^2 K_{ТВ(0)}}{K_W^2} + \frac{[H^+] K_{ТВ(1)}}{K_W} + K_{ТВ(2)} + \frac{K_{ТВ(3)} K_W}{[H^+]} + \frac{K_{ТВ(4)} K_W^2}{[H^+]^2} + \dots \quad (7)$$

Подставляя концентрации частиц в уравнение (2) и учитывая выражение для ионного произведения воды $K_W = [H_3O^+][OH^-]$, после несложных преобразований получаем:

- для ступенчатых констант образования

$$S = PP \left(\frac{1}{[OH^-]^2} + \frac{K_1}{[OH^-]} + K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3 [OH^-] + K_1 K_2 K_3 K_4 [OH^-]^2 + \dots \right); \quad (3)$$

- для общих констант образования

$$S = PP \left(\frac{1}{[OH^-]^2} + \frac{\beta_1}{[OH^-]} + \beta_2 + \beta_3 [OH^-] + \beta_4 [OH^-]^2 + \dots \right); \quad (4)$$

Аналогичный подход к растворимости трехвалентных гидроксидов тяжелых металлов приводит к следующим уравнениям:

- для ступенчатых констант образования

$$S = PP \left(\frac{1}{[OH^-]^3} + \frac{K_1}{[OH^-]^2} + \frac{K_1 K_2}{[OH^-]} + K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [OH^-] + \dots \right); \quad (8)$$

- для общих констант образования

$$S = PP \left(\frac{1}{[OH^-]^3} + \frac{\beta_1}{[OH^-]^2} + \frac{\beta_2}{[OH^-]} + \beta_3 + \beta_4 [OH^-] + \dots \right); \quad (9)$$

- для ступенчатых констант гидролиза

$$S = \frac{ПР}{K_W^3} \left([H^+]^3 + K_{1Г} [H^+]^2 + K_{1Г} K_{2Г} [H^+] + K_{1Г} K_{2Г} K_{3Г} + \frac{K_{1Г} K_{2Г} K_{3Г} K_{4Г}}{[H^+]} + \dots \right); \quad (10)$$

- для общих констант гидролиза

$$S = \frac{ПР}{K_W^3} \left([H^+]^3 + K_{10} [H^+]^2 + K_{20} [H^+] + K_{30} + \frac{K_{40}}{[H^+]} + \dots \right); \quad (11)$$

- для констант равновесия с участием твердой фазы

$$S = \frac{[H^+]^3 K_{ТВ(0)}}{K_W^3} + \frac{[H^+]^2 K_{ТВ(1)}}{K_W^2} + \frac{[H^+] K_{ТВ(2)}}{K_W} + K_{ТВ(3)} + \frac{K_{ТВ(4)} K_W}{[H^+]}. \quad (12)$$

Подставляя в уравнения (3)–(12) различные значения концентрации ионов водорода, можно определить значения рН, при которых растворимость гидроксидов тяжелых металлов принимает минимальные значения.

В настоящей работе проведен расчет рН полного осаждения гидроксидов меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля, свинца, марганца, железа (III) и хрома (III). Ионы именно этих металлов характерны для сточных вод предприятий, имеющих цеха гальванопокрытий и осуществляющих очистку вод реагентным методом.

В качестве примера приведен расчет растворимости гидроксида меди в зависимости от рН с использованием значения $ПР = 5,6 \times 10^{-20}$ [15] и следующих значений общих констант образования комплексов гидроксида меди [15]: $\lg \beta_1 = 6,65$; $\lg \beta_2 = 13,68$; $\lg \beta_3 = 15,00$; $\lg \beta_4 = 15,89$. Зависимость рассчитанных значений растворимости гидроксида меди (мг/л) от рН приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что минимальная растворимость, соответствующая $2,7-3,0 \times 10^{-6}$ моль/л, находится в интервале рН 8–12. Рассчитанная подобным образом растворимость гидроксида отличается от величины растворимости, полученной с учетом присутствия в растворе только катиона металла.

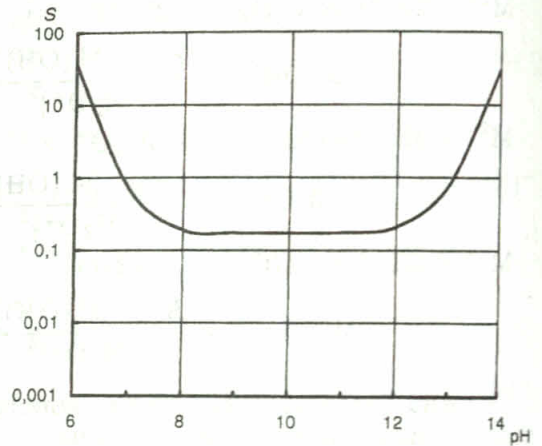


Рис. 1. Зависимость расчетного содержания меди в растворе (мг/л) от рН при осаждении в форме гидроксида

Для исследования влияния гидроксокомплексов на растворимость гидроксидов тяжелых металлов после расчета минимальной растворимости с использованием уравнений (2)–(12) вычисляли массовую долю каждого из гидроксокомплексов в общей растворимости того или иного гидроксида тяжелого металла.

На рис. 2 приведена зависимость массовой доли различных комплексов меди от рН.

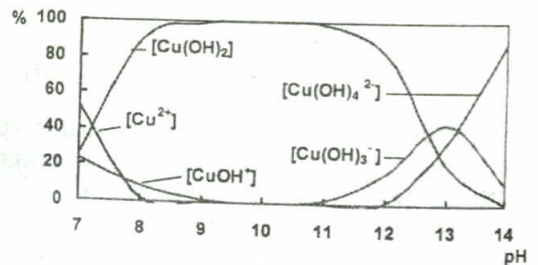


Рис. 2. Зависимость массовой доли комплексов меди от рН

Из рисунка следует, что в области минимальной растворимости основной вклад в растворимость вносит нульзарядный комплекс $Cu(OH)_2$. Увеличение растворимости гидроксида меди при $pH < 7$ связано с уменьшением доли комплекса $Cu(OH)_2$ и увеличением доли частиц $CuOH^+$ и Cu^{2+} , в щелочной — с увеличением доли комплексов $Cu(OH)_3^-$ и $Cu(OH)_4^{2-}$.

Результаты аналогичных расчетов для других гидроксидов тяжелых металлов приведены в табл. 1. Если результаты расчетов значения растворимости S , вычисленные с использованием различных констант равновесий, существенно отличались друг от друга,

Таблица 1

Интервал значений рН, обеспечивающих минимальную растворимость гидроксидов тяжелых металлов

Гидроксид металла	Интервал рН	$S_{\text{мин}}$, мг/л	Комплекс	Вклад, %
Железо (III).....	4–11	2,6	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	99,6–100,0
Хром (III).....	8,5–10	0,02	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	45,0
			$\text{Cr}(\text{OH})_3$	40,0
Цинк (II).....	9,0–11,0	3	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	96,0
Кадмий (II).....	11–13	10	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	95,0–96,0
Кобальт (II).....	10–12	0,15	$\text{Co}(\text{OH})_2$	97,0
			Ni^{2+}	7,5
Никель (II).....	9,7–10,7	110	NiOH^+	10,0
			$\text{Ni}(\text{OH})_2$	75,0
			$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	7,5
Медь (II).....	8–12	0,17	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	99,0–100,0
Марганец (II)....	11,2–12,5	0,1	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	88,0
			$\text{Mn}(\text{OH})_3^-$	9,0
Свинец (II).....	10,5–11,5	5	PbOH^+	7,0
			$\text{Pb}(\text{OH})_2$	71,0
			$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	22,0

то принимали значение S , которое отвечало наибольшей растворимости.

Из рассчитанных данных следует, что по значениям минимальной растворимости гидроксиды тяжелых металлов можно расположить в следующий ряд: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, — который не совпадает с данными в справочнике [16]: $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} \sim \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, основанными на расчетах только по значениям ПР.

Из данных табл. 1 следует также, что при минимальной растворимости основной вклад в растворимость вносят не катионы металла, а главным образом нульзарядные комплексы, доля которых, как правило, превышает 75%.

Значения рН, обеспечивающие минимальную растворимость гидроксидов тяжелых металлов, за исключением железа (табл. 1), находятся в области, не соответствующей условиям спуска сточных вод в водоемы (рН 6,5–8,5).

В связи с тем, что резервы самоочищения окружающей среды уже практически исчерпаны, а многие природные объекты загрязнены далеко сверх нормы, главная задача сейчас — вообще не допустить попадания новых порций токсикантов в окружающую среду. Кроме того, значения ПДК тяжелых ме-

таллов очень низки, поэтому необходимым этапом исследования становится соотнесение остаточной концентрации металла в растворе с ПДК металла в водоемах хозяйственно-питьевого водопользования и рыбохозяйственного назначения.

В табл. 2 приведены значения ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, а также хозяйственно-питьевого водопользования и расчетные значения $S_{\text{мин}}/\text{ПДК}$.

Из табл. 2 следует, что реagentный метод не обеспечивает достижения показателей по ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения ни по одному из металлов, за исключением хрома. Для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования достижение ПДК возможно только для таких металлов, как хром, медь и марганец.

Для того чтобы наглядно показать, в какой области значений рН, соответствующих минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов, осаждается наибольшее количество гидроксидов и соответствует ли эта область интервалу рН 6,5–8,5, была построена диаграмма, показанная на рис. 3.

Из диаграммы на рис. 3 следует, что осаждение гидроксидов тяжелых металлов при одном интервале рН практически невозможно. В интервале рН 6,5–8,5 возможно частичное осаждение большинства гидроксидов ме-

Таблица 2

Сравнение значений рассчитанной минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов с ПДК для водоемов различного назначения

Гидроксид металла	Значения ПДК для водоемов, мг/л		Отношение S_{min} /ПДК водоемов	
	хозяйственно-питьевого водопользования	рыбохозяйственного назначения	хозяйственно-питьевого водопользования	рыбохозяйственного назначения
Железо (III).....	0,3	0,1	9	26
Хром (III).....	0,5	0,07	0,04	0,3
Цинк (II).....	1,0	0,01	3	300
Кадмий (II).....	0,001	0,005	10000	2000
Кобальт (II).....	0,1	0,01	1,5	15
Никель (II).....	0,1	0,01	1100	11000
Медь (II).....	1	0,001	0,17	170
Марганец (II).....	0,1	0,01	1	10
Свинец (II).....	0,03	0,1	167	50

таллов и только гидроксид железа может быть осажден полностью. Условие минимизации растворимости при указанных значениях pH для других гидроксидов тяжелых металлов не достигается, поэтому следует признать, что эффективность реagentного метода остается очень низкой.

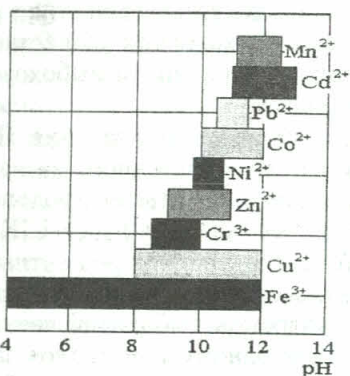


Рис. 3. Диаграмма оптимальных значений pH, обеспечивающих минимальную растворимость гидроксидов металлов в воде

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 pH, интервал которых и осажденные металлы представлены в табл. 3.

Пользуясь диаграммой оптимальных значений pH осаждения гидроксидов тяжелых металлов (рис. 3), можно сформировать другие потоки в зависимости от конкретного состава сточных вод.

Таблица 3

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.ecoline.ru/mc/refbooks/hydrochem>.
2. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Ж. аналитич. химии. 1996. Т. 51, № 4. С. 384-397.
3. Курамшина Н.Г., Курамшин Э.М., Вахитов В.А. Комплексная система биологического мониторинга природных сред Башкортостана. Экологический мониторинг тяжелых металлов // Экологические проблемы регионов России. Республика Башкортостан. М.: ВИНТИ, 1997. Инф. вып. № 4. С. 77-101.
4. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1997. 319 с.
5. Ягодин Б.А. Тяжелые металлы и здоровье человека // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 4. С. 18-20.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.

7. **Зайнуллин Х.Н., Бабков В.В., Иксанова Е.М.** Гальваношламы в керамзитовый гравий // ЭКиП. 2000. Январь. С. 18–21.
8. **Зайнуллин Х.Н.** Разработка технологии переработки осадков сточных вод в пигменты // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: Матер. конф. Уфа, 1996. С. 74–81.
9. **Бек Р.Ю.** Воздействие гальванотехнических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991. 88 с.
10. **Сидельникова Л.И.** Биотехнология в очистке промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Экология промышленного производства. 1994. № 2. С. 32–35.
11. **Костюк В.И., Карнаух Г.С.** Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. Киев: Тэхника, 1990. 120 с.
12. **Бучило Э.** Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
13. **Смирнов Д.Н., Генкин В.Е.** Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1989. 224 с.
14. **Зайнуллин Х.Н., Бабков В.В., Иксанова Е.М. и др.** Утилизация осадков сточных вод гальванических производств. Уфа: НИИ БЖД РБ, 2000. 251 с.
15. **Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.** Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
16. **Справочник химика** / Б.П. Никольский. М.: Химия, 1964. Т. 4. С. 57.

ОБ АВТОРАХ

Красногорская Наталия Николаевна, профессор, зав. кафедрой безопасности производства и промышленной экологии УГАТУ. Дипл. химик-технолог (УНИ, 1972), д-р техн. наук по нефтехимии (УНИ, 1990), Исследования в области анализа загрязнения окружающей среды, использования фрактальных систем, экологического менеджмента и аудита, экономики природопользования, малотходных технологий в нефтепереработке и нефтехимии.



Пестриков Станислав Васильевич, ст. науч. сотр., профессор той же кафедры. Дипл. химик, учитель (Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького, 1960). Д-р хим. наук (Воен. акад. хим. защиты им. Тимошенко, 1985). Исследования в области прикладной экологии, физикохимии полимеров, проблем утилизации промышленных отходов.



Святохина Виктория Петровна, аспирантка той же кафедры. Дипл. биолог, преподаватель (БГУ, 1997). Готовит диссертацию об утилизации промышленных отходов.

