

На правах рукописи

Подольская Зоя Владимировна

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКОЙ НА ФЕРРИТИЗИРОВАННЫХ
ГАЛЬВАНОШЛАМАХ И ЗАХОРОНЕНИЕМ ШЛАМОВ В ПОЧВУ**

**Специальность 03.02.08 – экология
(химия)**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород

2011

Работа выполнена на кафедре «Химия» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ульяновский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Климов Евгений Семенович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мельникова Нина Борисовна

доктор химических наук, профессор
Спирина Ирина Викторовна

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»

Защита диссертации состоится « ___ » _____ 2011 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.12 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Н. Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 1, биологический факультет

E-mail: ecology@bio.unn.ru

факс: (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « ___ » _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат биологических наук



Н.И. Зазнобина

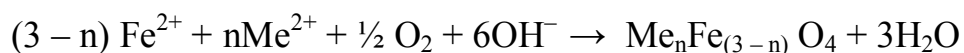
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Одной из актуальных экологических проблем машиностроительных предприятий, имеющих в своем технологическом цикле гальванические процессы, является проблема глубокой очистки сточных вод от токсичных ионов тяжелых металлов. В этом направлении перспективно применение природных и синтетических сорбентов. Исследования последних лет показывают, что дорогие синтетические сорбенты могут быть заменены более дешевыми природными материалами или отходами производства.

Одним из перспективных методов обезвреживания гальванических сточных вод является метод ферритизации, позволяющий стабилизировать осадки станции нейтрализации сточных вод (гальванические шламы). Процесс ферритизации заключается в образовании ферритов переменного состава при обработке суспензии гальваношлямов серноокислым железом (II) в щелочной среде при 70–80 °С и окислении реакционной смеси кислородом воздуха.

Суммарный процесс можно описать следующей схемой:



Ферритизированные гальванические шламы (ФГШ) относятся к V классу опасности, практически нерастворимы в нейтральной и слабокислой средах, что делает эти отходы потенциально экологически безопасными сорбентами для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Кроме того, захоронение ФГШ не требует строительства специальных полигонов для захоронения токсичных промышленных отходов и предполагает возможность захоронения шламов на полигонах твердых бытовых отходов, выработанных карьерах.

Сведения о работах в этом направлении в литературе практически отсутствуют, что и определяет актуальность темы диссертации.

Цель работы

Разработка физико-химических и экологических аспектов процессов адсорбции ионов тяжелых металлов на ферритизированных гальванических шламах для очистки сточных вод гальванических производств и снижения негативного воздействия на природную среду при захоронении шламов в почву.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать физико-химические закономерности поведения ферритизированных гальванических шламов в различных средах и получить количественные сорбционные характеристики по отношению к ионам тяжелых металлов.

2. Оптимизировать основные параметры процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и разработать экологически безопасную технологическую схему с применением ферритизированного гальваношлама в качестве сорбента.

3. Исследовать распространение ионов тяжелых металлов из многокомпонентных гальванических шламов в почвенные горизонты при захоронении шламов в природную почву.

Научная новизна

– Впервые изучены количественные сорбционные характеристики ферритизированных гальванических шламов по отношению к ионам цинка, никеля и меди, получены изотермы адсорбции, определена динамическая емкость.

– Оптимизированы основные параметры технологии очистки сточных вод гальванических производств с использованием ферритизированных гальваношламов.

– Изучена миграция ионов тяжелых металлов в различные почвенные горизонты при захоронении в почву многокомпонентных гальванических шламов, значительно отличающихся по содержанию металлов. Оценен

суммарный показатель загрязнения почвенных горизонтов и показана принципиальная возможность захоронения отходов – ферритизированных гальванических шламов, на полигонах твердых бытовых отходов.

Практическая значимость

– Полученные в работе результаты и предложенная технология очистки гальванических сточных вод использованы при разработке технического задания по реконструкции, модернизации и эксплуатации станции нейтрализации сточных вод и очистных сооружений нового гальванического участка на ФНПЦ ОАО «НПО «Марс» (г. Ульяновск).

– Результаты исследований применены на предприятии НПП «Экопрогресс» (г. Калуга) при разработке технических предложений по эксплуатации полигона картового захоронения гальванических осадков мощностью 3000 т.

Исследования проводили в соответствии с тематическими планами Ульяновского государственного технического университета и программами Министерства образования и науки (номер государственной регистрации № 600101 «Исследования научных основ и прикладных задач безопасности и экологичности технобиосистем»).

Положения, выносимые на защиту

1. Сорбционные свойства ферритизированных гальванических шламов по отношению к ионам тяжелых металлов.
2. Технология очистки гальванических сточных вод с применением ферритизированного гальваношлама в качестве сорбента.
3. Миграция ионов тяжелых металлов из гальванических шламов в почву.

Апробация работы

Основные положения диссертации были представлены: на XLIII научно – технической конференции «Вузовская наука в современных условиях» (Ульяновск: УлГТУ, 2009); II Международной конференции «Производственные технологии» (Рим, 2004); VIII Международной

конференции «Экология и рациональное природопользование» (Шарм Эль Шейх, 2009); I Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2009); Общероссийской конференции «Окружающая среда и развитие человека» (Иркутск, 2010).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 работ: 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 5 материалов и тезисов докладов конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов и приложений, включает 16 рисунков, 12 таблиц. Список литературы включает 184 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

В главе проведен анализ современного состояния экологических проблем предприятий машиностроения, пути их решения очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием ресурсосберегающих, в том числе и сорбционных, технологий. Рассмотрено поведение и распространение тяжелых металлов в почве.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследований стали сточные воды и производственные гальванические шламы предприятий г. Ульяновска, а также почва кооператива «Заря» Инзенского района Ульяновской области.

Сорбционные свойства ферритизированного гальваношлама определяли статическим и динамическим методами.

Для построения изотерм адсорбции растворы солей цинка, никеля и меди, содержащие фиксированную концентрацию катиона, смешивали с рассчитанной навеской ФГШ (фракция 1–2 мм) в соотношении твердая фаза – жидкость, Т:Ж = 1:50. Смесь перемешивали в течение 90 мин, сорбент отфильтровывали. В фильтрате определяли остаточную концентрацию катионов.

Для определения динамической сорбционной емкости раствор катиона металла с концентрацией 100 мг/л пропускали через колонку с ФГШ: высота слоя 100 мм, скорость 2 мл/мин.

Полевой опыт по захоронению гальванических шламов в почву проводился в период 2007–2009 гг. по стандартной методике (ГОСТ 17.4.4.02–91). Первая учетная делянка – контрольная (без шламов), вторая – с исходным шламом, третья – с ферритизированным шламом. Площадь учетных делянок 1 м^2 (0,5 м · 2,0 м), толщина слоя 4 см, повторность четырехкратная, размещение вариантов систематическое.

Содержание гумуса – 6,2 %, обменного калия – 64 мг/100 г, подвижного фосфора 172 мг/100 г почвы. Кислотность почвы, рН = 6,9–7,3.

Использовали методы спектрофотометрии (анализ на ионы металлов), рентгено-фазового (ДРОН–3М) и термогравитационного анализа (Perkin-Elmer Pyris 6 TGA), ЭПР-спектроскопии (Bruker BioSpin GmbH).

Результаты анализов обрабатывались с помощью программы Microsoft Excel с вычислением среднего арифметического значения (\bar{x}), его отклонения ($d=x-\bar{x}$), стандартного отклонения ($S=\sqrt{\sum d^2/(n-1)}$) и доверительного интервала ($\bar{x} \pm \varepsilon_\alpha$ или $\bar{x} \pm S \cdot t_{\alpha, K} / n$). Значение заданной доверительной вероятности, $\alpha = 0,95$. Общее число определений, $n=4$; число степеней свободы, $K = n - 1 = 3$. Значение коэффициента Стьюдента, $t_{\alpha, K} = 3,18$.

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Сорбционные свойства ферритизированного гальваношлама

Были исследованы физико-химические свойства ферритизированного гальваношлама. ФГШ содержит две фазы – ферриты и карбонат кальция (метод РФА, рис. 1). Аналогично природным сорбентам парамагнитен, что обусловлено наличием «электронно-дырочных» центров и ионов переходных металлов (метод ЭПР, рис. 2). Спектр ЭПР анизотропный, параметры: $g_{\parallel}=1,983$, $g_{\perp}=2,276$. При термодеструкции ФГШ наблюдается 26 % потери массы в двух областях температур с максимумами скорости потери массы при 68 и 704 °С – выделение воды и CO_2 (метод ТГА, рис. 3).

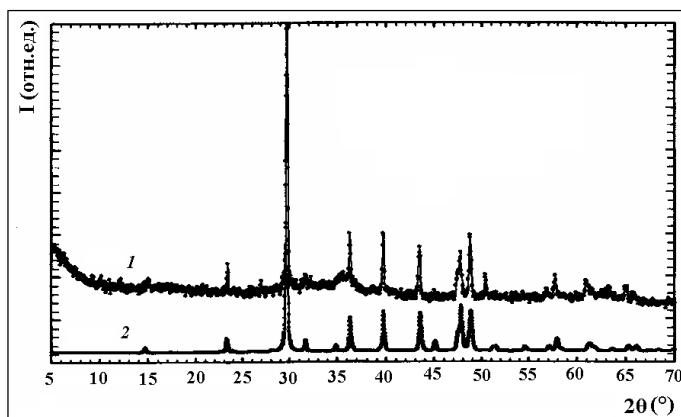


Рис.1. Дифрактограмма ферритизированного гальваношлама: 1 – ферриты; 2 – карбонат кальция. 2θ (°) – угол дифракции, град

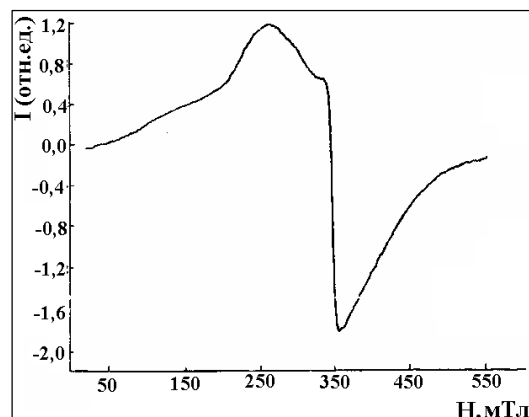


Рис. 2. Спектр ЭПР ферритизированного гальваношлама. H – напряженность магнитного поля

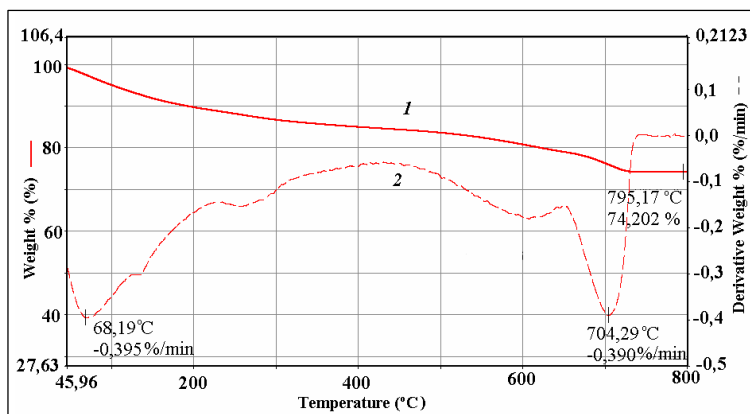


Рис. 3. ТГА ферритизированного гальваношлама: кривая (1) – термогравиметрическая (потеря массы); кривая (2) – дифференциальная (скорость потери массы). Навеска - 15 мг. Атмосфера – воздух, 60 см³/мин. Скорость нагрева 5 град/мин

Выщелачиваемость ионов металлов из ферритизированного шлама на порядок ниже, чем из исходного (неферритизированного) шлама. При этом содержание ионов тяжелых металлов (ИТМ) в водных вытяжках в случае ФГШ не превышает значений предельно допустимых концентраций (ПДК) этих металлов в воде хозяйственно-питьевого использования.

Содержание тяжелых металлов в исходном (ГШ) и ферритизированном шламах, их растворимость в воде и кислой среде представлены в табл. 1.

Таблица 1

Валовое содержание тяжелых металлов в гальванических шламах и концентрация катионов (C_{Me}) в воде и кислой среде: $pH=3,6$; $t=20\text{ }^{\circ}C$

Шлам	Металл	C_{Me} , мг/кг	C_{Me} , мг/л	
			Кислотная вытяжка	Водная вытяжка
ГШ	Cu	$3620,0 \pm 68,8$	$182,0 \pm 4,6$	$5,0 \pm 0,1$
	Ni	$736,0 \pm 16,2$	$218,0 \pm 6,5$	$3,2 \pm 0,08$
	Zn	$10640,0 \pm 242,7$	$1794,0 \pm 44,8$	$5,0 \pm 0,1$
	Cr	$21350,0 \pm 405,6$	$3561,0 \pm 98,3$	$4,6 \pm 0,09$
	Pb	$680,0 \pm 12,3$	$83,0 \pm 2,8$	$3,1 \pm 0,07$
ФГШ	Cu	$2240,0 \pm 38,1$	$2,5 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,001$
	Ni	$513,0 \pm 7,2$	$2,9 \pm 0,06$	н/о
	Zn	$7654,0 \pm 122,5$	$13,7 \pm 0,3$	$0,18 \pm 0,004$
	Cr	$14214,0 \pm 213,2$	$5,0 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,006$
	Pb	$318,0 \pm 6,9$	$3,7 \pm 0,09$	$0,01 \pm 0,0002$

Представлялось перспективным использование отходов производства – ферритизированных гальваношламов, в качестве сорбционного материала на ионы тяжелых металлов. В качестве контролируемых металлов были выбраны цинк, никель и медь с разной выщелачиваемостью ионов металлов из гальваношлама.

На границе раздела фаз «раствор – гальваношлам» возникает квазиравновесное состояние, характеризующееся избыточным содержанием ионов металлов на поверхности ФГШ. Экспериментально величину адсорбции (A) катионов и степень извлечения (α , %) вычисляли по уравнениям:

$$A = (C_{\text{исх}} - C) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорб}} ,$$

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C) \cdot 100 / C_{\text{исх}} ,$$

где: $C_{\text{исх}}$ и C – исходная и равновесная концентрация ионов в растворе;
 $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента.

Для построения изотерм адсорбции было определено оптимальное время контакта сорбента с раствором. Результаты извлечения ионов меди в зависимости от времени контакта представлены на рис. 4.

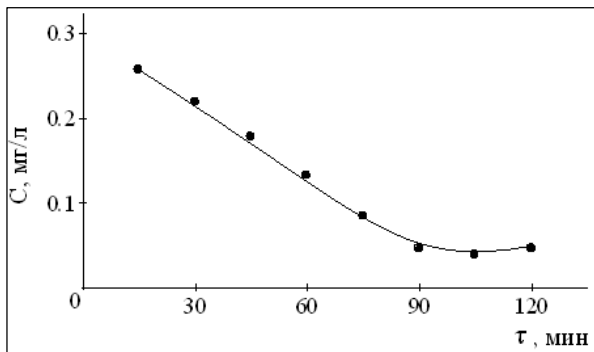


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов меди в растворе от времени контакта: C – концентрация ионов меди после адсорбции; τ – время контакта ФГШ с раствором

Полученные данные по извлечению катионов меди, цинка и никеля свидетельствуют, что при увеличении времени контакта с 90 до 120 минут концентрация ионов не уменьшается, то есть сорбционное равновесие наступает после 90 мин контакта сорбента с раствором.

При различных концентрациях катионов в растворе нами рассчитана адсорбция (A) катионов на ФГШ и построены изотермы адсорбции (рис. 5).

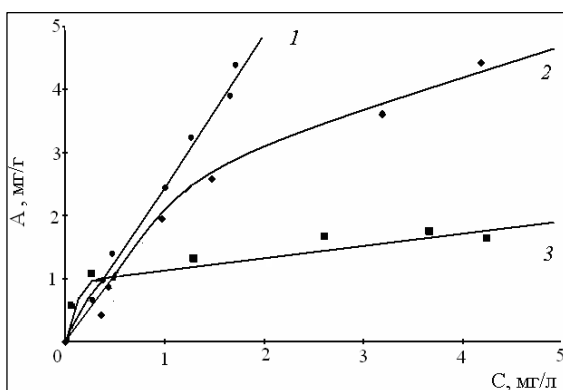


Рис. 5. Изотермы адсорбции катионов на ФГШ: 1 – цинк; 2 – никель; 3 – медь. A – адсорбция, мг/г. C – равновесная концентрация, мг/л

Полученные изотермы формально подчиняются графическому выражению уравнений Генри: $A = K_H C$, и Фрейндлиха: $A = \beta C^{1/n}$, где β , $1/n$, K_H – константы.

Константы уравнения Фрейндлиха определяли графически при построении зависимости $\lg A$ от $\lg C$, константу уравнения Генри методом наименьших квадратов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Адсорбция катионов на ферритизированном гальваническом шламе:
 α – степень извлечения; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация

Катион	α , %	Уравнение адсорбции, A	A, мг/г $C_{\text{равн}} = 0,1$ мг/л	$A_{\text{макс}}$, мг/г
Цинк	98,0 – 98,5	$2,437 \cdot C$	0,197	-
Никель	95,0 – 97,5	$1,378 \cdot C^{0,89}$	0,178	5,55
Медь	62,5 – 82,8	$1,41 \cdot C^{0,25}$	2,82	16,18

Наибольшее значение величины адсорбции ($A_{\text{макс}}$) катионов на ФГШ наблюдается для меди. Степень извлечения катионов наибольшая для цинка, незначительно меньше у катионов никеля. Для ионов меди степень извлечения не превышает 82,8 %.

Для использования ФГШ в качестве сорбента в динамических условиях необходимо определить оптимальную скорость фильтрации (V) очищаемой жидкости. При различной скорости фильтрации найдено, что оптимальная скорость составляет 2 мл/мин (рис. 6).

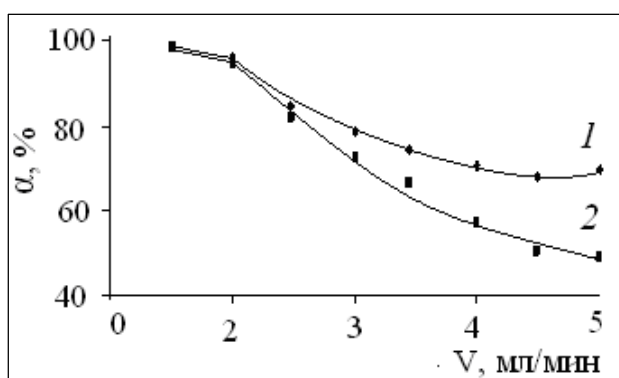


Рис. 6. Степень извлечения ионов металлов из растворов в зависимости от скорости фильтрации: 1 – медь; 2 – никель

Рассчитанная динамическая сорбционная емкость ФГШ по катионам меди составила 45,0 мг/г.

Полученные результаты были использованы для разработки экологически приемлемой технологии очистки гальванических сточных вод.

В табл. 3 приведены сравнительные показатели эффективности реагентной очистки гальваносточков по общепринятой схеме с применением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и с применением ФГШ как утяжеляющей добавки для интенсификации процессов осветления стоков при нейтрализации, а также сорбционной доочистке сточных вод. Оптимальная доза сорбента (соотношение суммарной массы катионов металлов в сточных водах и массы ФГШ), $D = 1:12$; значение $\text{pH} = 7,5\text{--}8,5$ (при необходимости достигается добавлением щелочных или кислотных реагентов).

Таблица 3

Очистка гальванических сточных вод с применением ферритизированного гальваношлама

Me	$C_{\text{исх}}$, мг/л	Реагентная очистка гальваносточков		Сорбционная доочистка с применением ФГШ
		С применением $\text{Ca}(\text{OH})_2$	С применением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ФГШ	
		$C_{\text{кон}}$, мг/л	$C_{\text{кон}}$, мг/л	$C_{\text{кон}}$, мг/л
Ni	$20,14 \pm 0,31$	$0,78 \pm 0,01$	$0,520 \pm 0,013$	$0,220 \pm 0,006$
Cu	$34,62 \pm 0,52$	$2,08 \pm 0,03$	$1,310 \pm 0,034$	$0,760 \pm 0,023$
Cr	$30,83 \pm 0,39$	$1,91 \pm 0,02$	$0,920 \pm 0,023$	$0,400 \pm 0,010$
Zn	$27,16 \pm 0,48$	$1,79 \pm 0,02$	$1,140 \pm 0,029$	$0,410 \pm 0,012$
$\alpha_{\text{ср}}$, %	-	94,3	96,0	98,5

На рис. 7 представлена технологическая схема очистки сточных вод с применением ферритизированного гальваношлама.

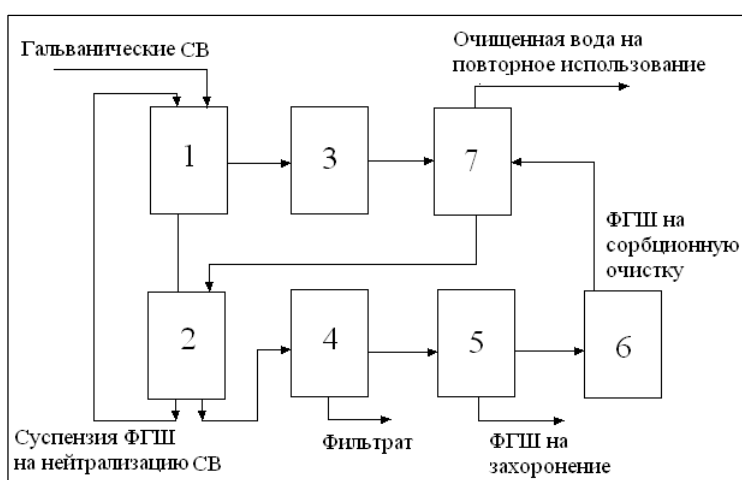


Рис. 7. Структурная технологическая схема очистки гальванических сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением ФГШ: 1 – реактор нейтрализации СВ; 2 – реактор ферритизации; 3 – емкость для осветленных стоков; 4 – пресс-фильтр; 5 – сушилка; 6 – шаровая мельница; 7 – реактор сорбционной доочистки осветленной воды

Осадки сточных вод гальванических производств, полученные при реагентной обработке стоков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в реакторе 1, подвергаются ферритизации в реакторе 2. После проведения процесса образуется суспензия ФГШ, которая разделяется на два потока. Часть суспензии подается в реактор нейтрализации гальваностоков 1 для сокращения расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$, интенсификации процессов осветления сточных вод и уплотнения осадка. После отстоя осветленная вода сливается в емкость 3. Другая часть ферритизированного шлама обезвоживается на пресс-фильтре 4, фильтрат перекачивается в емкость 3, ФГШ поступает в сушилку 5. Высушенный ФГШ подается в шаровую мельницу 6 для измельчения. Сорбционная доочистка стоков производится в реакторе 7, куда из емкости 3 поступают осветленные стоки и необходимое количество измельченного ФГШ. После завершения процессов очистки и отстоя, вода используется повторно или сливается в канализацию, загрязненный ФГШ направляется в реактор ферритизации 2 на обезвреживание, а избыток ФГШ – на захоронение.

К преимуществам предлагаемой технологии, по сравнению с общепринятой схемой с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можно отнести следующие: использование экологически безопасного отхода производства (ФГШ) в качестве сорбента для очистки сточных вод; уменьшение расхода реагента – гидроксида кальция; сокращение времени обработки сточных вод с 3–4 ч до 60–90 мин; уменьшение объема образующегося осадка в 1,5–2 раза; увеличение степени очистки воды до 98,5 %; возможность повторного использования очищенной воды (ПДК в пределах нормативов для воды хозяйственно-питьевого назначения).

Реализация технологии может быть осуществлена на базе станции нейтрализации сточных вод предприятия без кардинального изменения существующей схемы очистки и увеличения площадей.

Миграция ионов тяжелых металлов из гальванических шламов в почву

Утилизация или захоронение гальваношламов являются завершающими стадиями в системе очистки гальванических сточных вод.

Природная почва представляет собой сорбент, связывающий ионы металлов гумусом. Высокая сорбирующая способность ФГШ позволяет предположить, что равновесие в системе «гумус природной почвы – ферритизированный гальваношлам» будет смещено в сторону сорбции ионов металлов на гальваношламе. Для выяснения возможности экологически безопасного депонирования ферритизированных гальваношламов в открытый грунт, шламы были захоронены в полевых условиях (табл. 4).

Таблица 4

Миграция ионов металлов из гальванических шламов в почву

Горизонт, см	М	Содержание металлов, мг/кг					
		160 дней		360 дней		560 дней	
		ГШ	ФГШ	ГШ	ФГШ	ГШ	ФГШ
А, 0–25	Cu	440,0±10,1	0,3±0,007	1092,0±20,7	0,4±0,007	1357,0±28,5	0,4±0,008
	Zn	1270,0±29,2	4,6±0,11	2130,0±40,5	4,8±0,09	3020,0±63,4	5,0±0,10
	Cr	2160,0±49,7	3,0±0,07	4560,0±86,6	3,0±0,06	5470,0±114,8	3,1±0,06
	Ni	10,5±0,3	3,0±0,07	226,0±4,3	3,2±0,06	288,0±6,0	3,4±0,07
	Pb	228,0±5,2	5,4±0,12	365,0±6,9	5,6±0,11	486,0±10,2	5,8±0,12
А1, 25–39	Cu	256,0±5,8	0,3±0,007	556,0±10,6	0,3±0,006	660,0±13,9	0,3±0,006
	Zn	614,0±14,1	2,5±0,06	1486,0±28,2	3,0±0,06	1940,0±40,7	3,0±0,06
	Cr	938,0±21,6	3,1±0,07	2880,0±54,7	3,4±0,06	3640,0±76,4	3,5±0,07
	Ni	9,2±0,2	2,3±0,05	60,0±1,1	2,5±0,05	54,0±1,1	2,5±0,05
	Pb	5,2±0,1	5,0±0,11	108,0±2,1	5,1±0,09	122,0±2,6	5,1±0,10
АВ, 39–55	Cu	0,3±0,007	0,3±0,007	91,0±1,7	0,3±0,006	94,0±2,0	0,3±0,006
	Zn	214,0±4,9	2,5±0,06	662,0±12,6	2,6±0,05	704,0±14,8	2,6±0,05
	Cr	519,0±11,9	2,3±0,05	1170,0±22,2	2,5±0,04	1204,0±25,3	2,5±0,05
	Ni	2,6±0,06	2,3±0,05	28,0±0,5	2,4±0,04	23,0±0,5	2,4±0,05
	Pb	3,8±0,09	3,6±0,08	18,0±0,3	3,6±0,07	18,0±0,4	3,6±0,08
В, 55–100	Cu	0,4±0,009	0,3±0,007	0,4±0,007	0,3±0,006	0,4±0,008	0,3±0,006
	Zn	3,6±0,082	2,4±0,05	137,0±2,6	2,5±0,04	138,0±2,9	2,5±0,05
	Cr	2,4±0,055	2,5±0,05	154,0±2,9	2,6±0,05	168,0±3,5	2,6±0,05
	Ni	2,6±0,059	2,0±0,04	15,0±0,3	2,0±0,03	13,0±0,3	2,0±0,04
	Pb	4,7±0,11	4,3±0,09	10,1±0,2	4,3±0,08	10,0±0,2	4,4±0,09
СА, 100–150	Cu	0,3±0,007	0,3±0,007	0,4±0,008	0,4±0,007	0,4±0,008	0,4±0,008
	Zn	2,5±0,057	2,0±0,04	4,7±0,1	2,0±0,03	4,7±0,1	2,0±0,04
	Cr	2,2±0,051	3,1±0,07	12,7±0,2	3,2±0,06	13,0±0,3	3,3±0,07
	Ni	4,0±0,092	3,9±0,09	28,0±0,5	3,9±0,07	24,0±0,5	4,0±0,08
	Pb	8,4±0,193	8,1±0,19	18,4±0,3	8,1±0,15	18,3±0,4	8,1±0,17

Исходное фоновое содержание ионов металлов в почвенных горизонтах, в пересчете на сухое вещество, составило, мг/кг: Cu – (0,1–0,3); Zn – (1,7 –3,1); Cr – (2,3–3,2); Ni (1,0–2,1); Pb – (2,0–4,5). В течение эксперимента содержание ионов металлов в почве практически не изменялось.

По количеству тяжелых металлов, переходящих в почву из ГШ, элементы располагаются в следующий ряд: Cr > Zn > Cu > Pb > Ni (рис. 8 а).

По количеству тяжелых металлов, переходящих в почву из ФГШ, элементы располагаются в ряд: Cr > Zn > Pb > Ni > Cu (рис. 8 б).

Для ферритизированного гальваношлама количество ИТМ, переходящих в почву, на несколько порядков меньше по сравнению с исходным ГШ и находится в пределах ПДК подвижных форм этих металлов в почве.

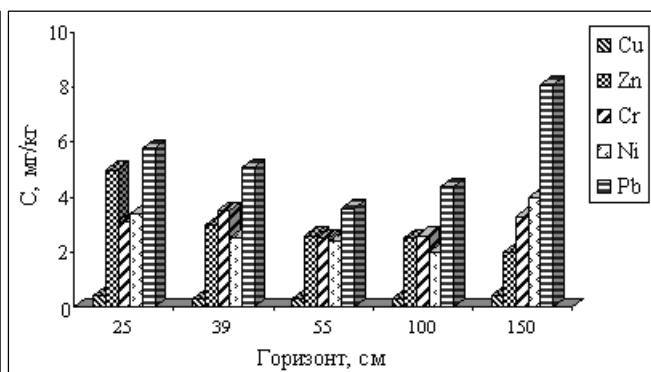
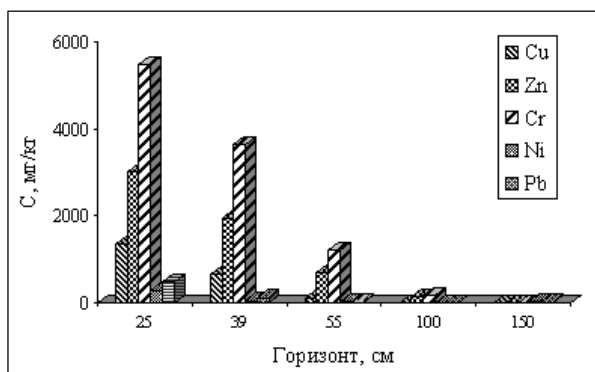


Рис. 8 а. Исходный гальваношлам

Рис. 8 б. Ферритизированный гальваношлам

Рис. 8. Миграция ионов тяжелых металлов по профилю почвы (560 дней):

C – концентрация ионов металлов в почве, мг/кг

Содержание ионов тяжелых металлов в гумусовом горизонте в случае исходного гальваношлама значительно превышает ПДК почв, следовательно, здесь создается наибольшая угроза микробиоте. ПДК тяжелых металлов в почве следующие, мг/кг: Cu – 3,0; Zn – 23,0; Cr – 6,0; Ni – 4,0; Pb – 6,0.

Анализ полученных результатов показывает, что за 560 дней из исходного гальваношлама в почву переходит около 50 % ионов тяжелых металлов. Значительное повышение концентраций ИТМ в верхнем почвенном горизонте отмечалось уже через полгода. В почвенном профиле наблюдается выраженная вертикальная миграция элементов.

Суммарный показатель загрязнения почвенных горизонтов (Z_c) рассчитывался по формуле Ю.Н. Водяницкого:

$$Z_c = \sum_{j=1}^m Z_i \cdot h_j / \sum_{j=1}^m h_j,$$

где: h_j – мощность j -го слоя почвы; m – число слоев почвы; Z_i – суммарный показатель загрязнения каждого слоя, рассчитываемый по формуле Ю.Е. Саета :

$$Z_i = \sum_{k=1}^n K_k - (n - 1),$$

где: n – число учитываемых элементов; K_k – коэффициент концентрации элемента в почве ($K_k = C_i/C_{i-ф}$); $C_i/C_{i-ф}$ – концентрация i -го элемента в загрязненной почве и фоновая концентрация, соответственно.

Суммарный показатель загрязнения почвы (Z_c) при выщелачивании ИТМ за 560 дней из ФГШ составил, $Z_c = 15,6$, что характеризует ситуацию как допустимую ($Z_c < 16$). Для исходного ГШ показатель $Z_c = 15240$, что соответствует чрезвычайно опасному загрязнению ($Z_c > 128$).

Полученные данные позволяют утверждать, что в естественных условиях складирования ферритизированных шламов на открытых площадках сверхнормативного выщелачивания из них ионов тяжелых металлов в почву и подземные воды наблюдаться не будет. Таким образом, можно рекомендовать данные отходы к захоронению на полигонах ТБО.

Выводы

1. Ферритизированный гальваношлам имеет высокую адсорбционную способность по отношению к ионам цинка, никеля и меди. Степень извлечения в статическом и динамическом режимах в лабораторных условиях составляет 82–98 %.

2. Оптимальное время обработки гальванических сточных вод ферритизированным гальваношламом при извлечении ионов металлов в статических условиях составляет 90 мин, скорость фильтрации раствора в динамических условиях – 0,15 м/ч.

3. Разработанная технологическая схема сорбционной очистки сточных вод гальванических производств с использованием ферритизированного гальваношлама в качестве сорбента снижает концентрацию ионов тяжелых металлов до требуемых нормативов сброса сточных вод в городские очистные сооружения, позволяет минимизировать экологическую опасность сточных вод для окружающей среды, извлекать до 98,5 % ионов тяжелых металлов и вторично использовать очищенную воду.

4. Ферритизированный гальваношлам устойчив в природной среде и экологически безопасен при захоронении в почву. Миграция ионов тяжелых металлов по почвенным горизонтам находится в пределах их ПДК в почве. Для исходного (неферритизированного) гальваношлама) происходит выщелачивание ионов тяжелых металлов на 50 % в течение полутора лет.

5. Суммарный показатель загрязнения почвы при захоронении ФГШ характеризует ситуацию как допустимую ($Z < 16$) и позволяет рекомендовать ферритизированные шламы для размещения на полигонах твердых бытовых отходов. Разработаны рекомендации по их размещению.

6. Результаты работы использованы при разработке технических заданий по реконструкции, модернизации и эксплуатации очистных сооружений на ФНПЦ ОАО «НПО «Марс» (г. Ульяновск), по эксплуатации полигона картового захоронения гальванических осадков мощностью 3000 т на предприятии НПП «Экопрогресс» (г. Калуга).

Список опубликованных работ по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК

1. Семенов В.В., **Подольская З.В.**, Бузаева М.В., Климов Е.С. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов // Изв. вузов. Северо – Кавказский регион. Технические науки. – 2009. – № 6. – С. 99 – 101.

2. Климов Е.С., Давыдова О.А., Бузаева М.В., Семенов В.В., **Подольская З.В.** и др. Экологическая безопасность ферритизированных гальванических шламов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 9. –

С. 26 – 32.

3. **Подольская З.В.**, Бузаева М.В., Климов Е.С. Адсорбция ионов тяжелых металлов на гальванических шламах и захоронение шламов в почву // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 1. – С. 39 – 43.

В других изданиях

4. Климов Е.С., Семенов В.В., Завальцева О.А., Горшенина Е.М., **Подольская З.В.** Применение ферритизированных гальванических шламов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. – Материалы II Международной конференции «Производственные технологии». – Италия. – Рим, 2004 // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2 – С. 65 – 66.

5. **Подольская З.В.**, Семенов В.В., Бузаева М.В., Климов Е.С. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов. – Материалы VIII Международной конференции «Экология и рациональное природопользование». – Египет. – Шарм Эль Шейх, 2009 // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 3. – С. 51 – 52.

6. Климов Е.С., Бузаева М.В., **Подольская З.В.** и др. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов // Тезисы докладов I Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». – Москва. – 2009. – С. 36 – 37.

7. **Подольская З.В.**, Климов Е.С. Адсорбционная способность ферритизированного гальваношлама по отношению к ионам тяжелых металлов // Тезисы докладов XLIII научно-технической конференции «Вузовская наука в современных условиях». – Ульяновск: Изд-во УлГТУ. – 2009. – С. 165.

8. Бузаева М.В., **Подольская З.В.**, Климов Е.С. Экологическая безопасность захоронения гальванических шламов в почву. – Материалы Общероссийской конференции «Окружающая среда и развитие человека». – Иркутск, 2010 // Современные наукоемкие технологии. – № 7. – С. 214 – 215.

АВТОРЕФЕРАТ

Подольская Зоя Владимировна

Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов сорбционной очисткой на ферритизированных гальваношламах и захоронением шламов в почву

Подписано в печать 25.03.2011.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,0.

Тираж 100 экз. Заказ №