

На правах рукописи

БАЯН Екатерина Михайловна

**ОСАЖДЕНИЕ РЯДА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИМ ТЕХНОГЕННЫМ ОТХОДОМ**

05.17.01 – «Технология неорганических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новочеркасск 2004

Работа выполнена в Ростовском государственном университете на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лупейко Тимофей Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мальцев Василий Терентьевич;

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Минина Лидия Ивановна

Ведущая организация: Институт водных проблем
Российской Академии Наук

Защита состоится 27 декабря 2004 г. в 11.00 ч в ауд. 107 на заседании диссертационного совета Д.212.304.05 при Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте) по адресу: 346428 Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института).

Автореферат разослан «22» ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Савостьянов А.П.

2006-4
3094

212 5200

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов была и остается одной из острых экологических проблем современности и ее решению посвящено большое число работ. Тем не менее, поиск эффективных и экономичных методов очистки сточных вод от тяжёлых металлов по-прежнему актуален. В последние годы большое развитие получили способы, основанные на извлечении тяжёлых металлов с применением твердофазных отходов промышленных производств. Одним из перспективных в этом отношении является карбонатсодержащий отход (КСО), образующийся при водоподготовке на теплоэлектростанциях. Кроме того, поиск путей использования КСО – многотоннажного обременяющего отхода – является актуальной и достаточно острой самостоятельной экологической задачей. Ежегодное количество данного вида отхода предприятий крупного города (например, Ростова-на-Дону) исчисляется десятками тысяч тонн. Основная масса этого отхода накапливается в виде шлама, занимающая все новые и новые площадки под шламонакопители. Оптимальным решением проблемы была бы разработка способов его использования. В Южном регионе большое количество КСО накапливается на Ростовской ТЭЦ-2, который и был взят в настоящей работе в качестве объекта исследования.

Цель работы. Выяснение возможности применения КСО для очистки водных растворов (сточных вод и пр.) от ионов тяжелых металлов и определение условий выделения Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из растворов с его использованием. В соответствии с этой целью, были поставлены следующие задачи:

- исследовать состав и физико-химические свойства отхода водоподготовки РТЭЦ-2;
- определить активность карбонатсодержащего отхода и эффективность его применения в процессах осаждения из растворов ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} и нейтрализации кислых растворов;
- исследовать влияние различных факторов на процесс выделения ионов металлов с использованием КСО на модельных растворах и установить оптимальные условия их очистки от тяжёлых металлов до уровня предельно допустимых концентраций;
- провести апробацию способа осаждения тяжелых металлов из растворов с помощью КСО на реальных сточных водах.

РОС. НАУЧ. БИБЛИОТ. ЦЕНТРАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
2006 РК

Научная новизна.

Впервые показана высокая эффективность применения КСО в качестве нейтрализатора кислых водных растворов и реагента для очистки растворов от тяжелых металлов.

Впервые получены данные о максимальной активности и кинетической селективности КСО в отношении тяжелых металлов и установлены соответствующие ряды ионов: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Сделан вывод, что основным результатом взаимодействия КСО с растворами железа, хрома, меди и цинка является осаждение аквагидроксикомплексов в процессе взаимного усиления гидролиза карбонат-ионов КСО и ионов тяжелых металлов. В случае Fe^{3+} и Cr^{3+} этот процесс является доминирующим, в случае Cu^{2+} , Zn^{2+} и особенно Ni^{2+} , наряду с гидролизным процессом возможны обменные взаимодействия, образование других твердых фаз и сорбция ионов на КСО и продуктах реакции.

На примере железо-никелевых растворов впервые показана возможность применения КСО для разделения тяжелых металлов.

Практическая значимость.

Получены исходные данные для разработки технологии очистки растворов от ионов тяжелых металлов до уровня ПДК и нейтрализации кислых сточных вод с использованием КСО.

Разработан способ двухступенчатой очистки (первая ступень – грубая очистка, вторая ступень – доочистка), позволяющий очищать растворы с высокой степенью извлечения металла и оптимальным расходом КСО.

Найдены условия избирательного выделения с помощью КСО железа из смешанных железо-никелевых растворов.

Показана возможность применения КСО для очистки реальных сточных вод от тяжелых металлов.

В поддержку предлагаемого метода разработана компьютерная программа «Reagent», позволяющая рассчитывать расход КСО.

На защиту выносятся:

1. Результаты комплексного анализа состава и физико-химических свойств отхода водоподготовки Ростовской ТЭЦ-2.
2. Результаты исследований процессов нейтрализации кислых растворов и осаждения ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных

растворов с использованием КСО, а также условия его применения для очистки растворов от этих тяжелых металлов до уровня ПДК.

3. Впервые полученные данные о максимальной активности и кинетической селективности КСО в отношении тяжелых металлов и соответствующие ряды ионов: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

4. Результаты применения КСО для избирательного выделения тяжелых металлов из смешанных растворов (на примере железоникелевых растворов).

5. Результаты положительной апробации способов очистки с помощью КСО реальных сточных вод от тяжелых металлов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на III Международном конгрессе по управлению отходами «ВэйстТЭК-2003» (Москва, 2003); на Второй международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс» (Пермь, 2003); на 8-ом международном научном симпозиума им. академика М.А.Усова студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2004); на Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах» (Анапа, 2004).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 научных статьи и 4 публикации в Материалах Международных и Всероссийской конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-5), выводов, списка литературы и приложений 1-3. Работа изложена на 149 страницах, содержит 46 рисунков, 34 таблицы и 103 литературные ссылки на работы отечественных и зарубежных исследователей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи данной работы.

Первая глава посвящена рассмотрению современных методов очистки сточных вод. На основании анализа литературных источников показано, что одними из наиболее перспективных являются методы очистки сточных вод с использованием отходов производства. Дан анализ работ, связанных с разработкой методов утилизации отхода водоподготовки на примере Ростовской ТЭЦ-2 и сделан вывод о необходимости поиска альтернативных способов его использования.

Во **второй главе** описаны используемые в работе методы исследования и анализа и методика постановки экспериментов. При химическом анализе состава техногенного отхода, а также при исследовании процесса осаждения ионов тяжелых металлов с использованием КСО применялись: комплексометрический и фотометрический методы определения железа, хрома, меди, цинка и никеля, рентгенофазовый, спектральный и гравиметрический методы анализа, пламенная фотометрия.

Исследование процессов осаждения ионов тяжелых металлов проводили на модельных растворах в статических условиях следующим образом: в колбы, содержащие по 100 мл раствора (с концентрацией металла C^M , мг/л), добавляли КСО в количестве m , г (использовали фракцию с размером частиц $0,25 \pm 0,5$ мм). Полученную систему выдерживали в изотермических условиях (20°C) при активном перемешивании определенное время, затем отделяли раствор от осадка. До и после контакта с реагентом определяли содержание ионов металла в растворе. Попутно потенциометрически контролировали значение рН исходных и очищенных растворов.

В работе для оценки эффективности очистки растворов от ионов металлов с применением КСО определялась степень извлечения ионов этих металлов ($СИ^M$, %):

$$СИ^M = (C_{исх}^M - C_{ост}^M) / C_{исх}^M \cdot 100,$$

где $C_{исх}^M$ – концентрация ионов металла в исходном растворе;

$C_{ост}^M$ – остаточная концентрация ионов металла в растворе после очистки.

Рассматривая КСО как специфический реагент, его *активность* в процессах осаждения ионов металлов из растворов характеризовали количеством металла в мг, которое выделяется при воздействии на раствор 1 г реагента при данной температуре (A , мг/г):

$$A = (C_{\text{нек}}^M - C_{\text{ост.}}^M) / C_{\text{КСО}}$$

где $C_{\text{КСО}}$ – содержание КСО, г/л.

В **третьей** главе описаны результаты исследования состава и физико-химических свойств отхода водоподготовки РТЭЦ-2. Исследуемый в работе шлам образуется в цехе химической водоподготовки Ростовской ТЭЦ-2 в результате обработки речной воды. Отход представляет собой материал бледно-желтого цвета с удельным весом сухого вещества 1,01-1,04 г/см³, имеет слоистую структуру, однороден, мелкодисперсен. Методом качественного спектрального анализа в усредненной пробе шлама определены следующие элементы: Ca, Mg, Fe, Al, Si; в следовых количествах: Na, Zn, Cu, Ni, Mn, Pb, Cr, Sn. В исследуемых образцах Cd, Ba, K, Hg, Ag, Au, Pt, V, In, Pd не обнаружены. Химический состав образцов шлама, а также потери при прокаливании (ПП) определены по стандартным методикам и приведены в массовых долях в пересчете на воздушно-сухую навеску шлама (см. табл.1).

Таблица 1

Количественный состав шлама

Образец	Содержание элементов в шламе, %							ПП, %
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	
1	38,65	4,65	2,50	3,05	3,64	0,77	35,95	42,14
2	39,80	4,87	2,87	2,20	2,79	1,07	33,37	44,25

Детальное исследование усредненной пробы шлама показало, что он содержит также и следующие металлы, %: Na–0,19 (пламенная фотометрия); Ni–0,0010; Pb–0,0013; Cu–0,0047, Mn–0,0108 (спектральный анализ). Таким образом, установлено, что шлам не содержит больших количеств токсичных металлов.

Рентгенофазовым анализом показано, что основной фазой отхода водоочистки РТЭЦ-2 является карбонат кальция (кальцит). При оценке радиационной опасности по суммарной α -активности КСО классифицирован как нерадиоактивный отход. В результате анализа водной вытяжки отхода установлено, что КСО частично растворим в воде. Насыщенный раствор КСО имеет значение pH, равное 9,0.

Проведено также исследование процесса нейтрализации кислого раствора с помощью КСО. Для создания среды использовали раствор соляной кислоты. Нейтрализацию вели при активном перемешивании в изотермических условиях в течение 15 минут (см. рис. 1, кривая 1), 48 (см. рис. 1, кривая 2) и 72 часов (см. рис. 1, кривая 3). Сопоставляя полученные данные можно сказать, что процесс нейтрализации кислого раствора КСО практически завершается за двое суток. Причем, количество КСО, необходимое для нейтрализации раствора с $\text{pH} = 1$ при пятнадцатиминутной нейтрализации в 3,5 раза больше, чем при трех суточной. Отсюда следует вывод, что при использовании КСО в качестве нейтрализатора необходимо определиться, что экономически выгоднее - выдерживать длительное время раствор в контакте с небольшим количеством КСО или увеличить расход отхода, сократив при этом время нейтрализации.

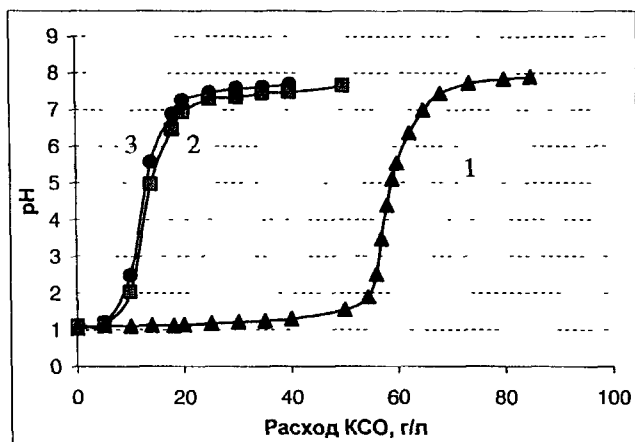


Рис. 1. Зависимость pH среды от расхода КСО для случаев нейтрализации в течение 15 мин (кривая 1), 48 ч (кривая 2) и 72 ч (кривая 3).

В сильнокислой среде растворение КСО проходит с интенсивным выделением углекислого газа, что связано с разложением карбонатов кальция и магния. На обеих кривых нейтрализации (рис.1) наблюдается скачкообразный рост значений pH от 1,5 до 7. При этом расход КСО, затрачиваемый на увеличение pH на 1 единицу, резко уменьшается и более слабым становится выделение CO_2 . В среде, близкой к нейтральной, выделение CO_2 практически отсутствует. Оче-

видно, лимитирующей стадией процесса нейтрализации на этом этапе становится растворение КСО, расход реагента на дальнейшее повышение рН опять возрастает. Учитывая, что равновесное рН раствора КСО $\approx 9,0$, более высокого значения рН при добавлении шлама получить невозможно. Таким образом, КСО может служить эффективным «мягким» нейтрализатором кислых растворов, например, сточных вод за счет содержащихся в нем карбонатных фаз.

При исследовании фракционного состава установлено, что фракция с размером частиц 0,25-0,5 мм преобладает и составляет 49,19 % КСО. При изучении растворимости различных фракций реагента установлено, что растворимость более мелких частиц в водном растворе выше, хотя и незначительно.

Изучив состав и физико-химические свойства, можно сделать вывод о химической и радиационной безопасности и возможности применения техногенного отхода Ростовской ТЭЦ-2 в качестве реагента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и в качестве «мягкого» нейтрализатора кислых растворов, например, сточных вод за счет содержащихся в нем карбонатных фаз.

В четвертой и пятой главах приведены результаты экспериментального исследования процессов осаждения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} из водных растворов с использованием КСО, а также влияния различных факторов (концентрации, температуры, дисперсности частиц КСО, присутствия других ионов) на осаждение. Определены оптимальные условия очистки растворов от ионов тяжёлых металлов до уровня ПДК. Обсуждены полученные данные и обоснованы варианты способа очистки водных растворов с использованием КСО от ионов тяжелых металлов. Описаны результаты апробации метода на сточных водах промышленных предприятий.

В результате исследования процессов осаждения с использованием КСО ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} из водных растворов установлен ряд общих моментов и некоторые отличия.

Осаждение железа и хрома происходит быстро и не превышает 3 минут для железа и 15 минут для хрома. В случае же ионов меди, цинка и, особенно, никеля процесс протекает во времени (рис. 2). Отличие процессов осаждения меди, цинка и никеля от осаждения трехвалентных металлов, видимо, состоит в том, что при осаждении ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} помимо гидроксидных фаз возможно параллельное образование и последующее взаимное превращение гидрокарбонат-

ных, карбонатных и других твердых фаз. Переход одних твердых фаз в другие – длительный процесс, и, по всей видимости, именно он в данном случае является лимитирующей стадией.

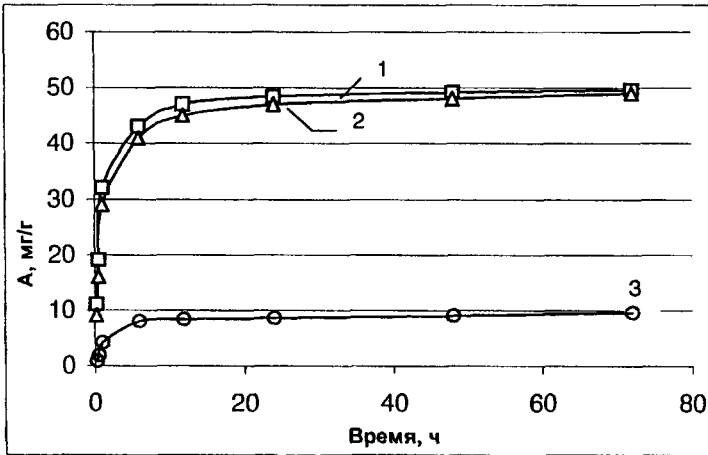


Рис. 2. Зависимость активности КСО (А) от времени для ионов Cu^{2+} (кривая 1), Zn^{2+} (кривая 2), Ni^{2+} (кривая 3) при очистке растворов, содержащих 50 мг/л металла. Добавка КСО – 1 г/л.

Переходя к анализу изменения активности КСО во времени в процессах осаждения соответствующих металлов, отметим, что в случае ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} нарастание активности со временем происходит примерно одинаково. Причем в диапазоне 5-60 мин зависимость активности от времени носит прямолинейный характер для всех трех двухвалентных ионов (рис. 3). Далее подъем этих кривых сначала уменьшается (процесс замедляется, но продолжается), а затем они выходят на прямые, практически параллельные оси абсцисс, (давая значение максимальной активности КСО по металлу для данной концентрации). Полученные кривые достаточно близки как в характеристике развития процессов во времени, так и по конечному результату для меди и цинка и существенно отличаются в случае никеля. Надо полагать, что и в этом случае схожесть и различие процессов осаждения двухвалентных металлов при действии КСО следует объяснять соответствующим «набором» параллельно осаждаемых фаз.

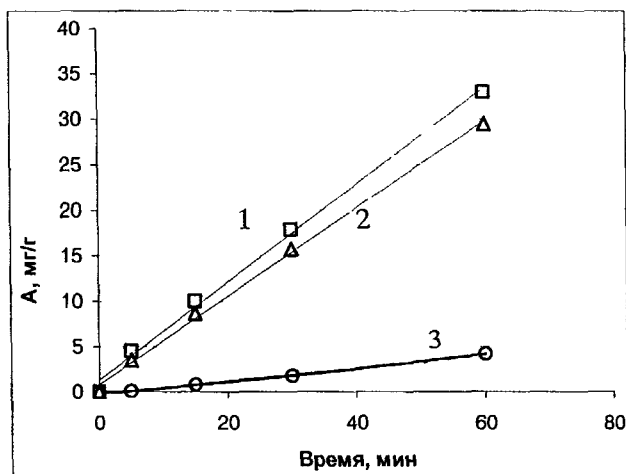


Рис. 3. Зависимость активности КСО от времени для ионов Cu^{2+} (кривая 1), Zn^{2+} (кривая 2), Ni^{2+} (кривая 3) в диапазоне 0-60 мин при очистке растворов, содержащих 50 мг/л металла. Добавка КСО – 1 г/л.

Судя по данным исследования зависимости активностей КСО от исходных концентраций растворов для ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} (см. рис.4, 5) для процессов, протекающих в растворах различных металлов характерен ряд общих моментов. Так, нарастание активности при переходе от разбавленных к более концентрированным растворам происходит сначала прямолинейно, а затем, наступает "насыщение" КСО, что на графике выражается появлением участка, почти параллельного оси абсцисс. В случае хрома этот выход на «плато» наступает при концентрации исходного раствора порядка 180 мг/г, в случае железа – 300 мг/г, цинка – 450 мг/г и меди - выше 1300 мг/г. Что касается осаждения никеля, то достигнутая за 72 часа активность КСО составляет всего 20 мг/г. Полученные в работе зависимости активности КСО от исходной концентрации металла в растворе позволяют рассчитать активность КСО для других промежуточных концентраций, что и было реализовано на базе программы «Reagent».

Исходя из вышеизложенного, можно говорить о том, что осаждение металлов из растворов под действием КСО различается, во-первых, скоростью процесса извлечения металла, а, во-вторых, активностью КСО в отношении этого металла.

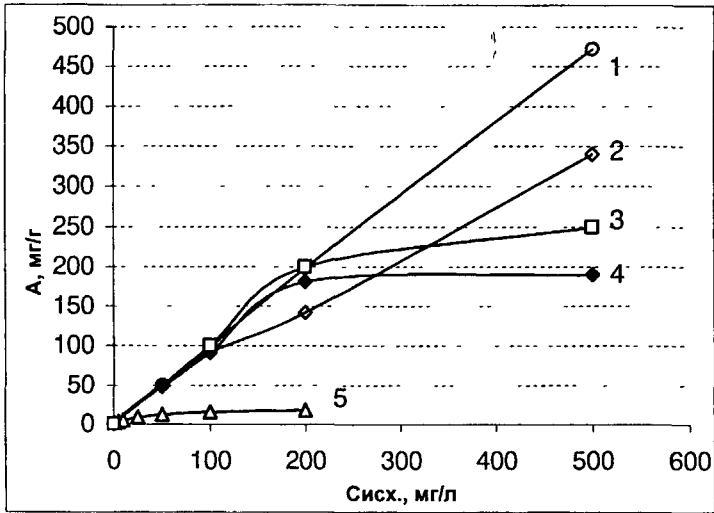


Рис. 4. Зависимость активности КСО (A) от исходной концентрации раствора ($C_{исх}$) для ионов Cu^{2+} (кривая 1), Zn^{2+} (кривая 2), Fe^{3+} (кривая 3), Cr^{3+} (кривая 4), Ni^{2+} (кривая 5).

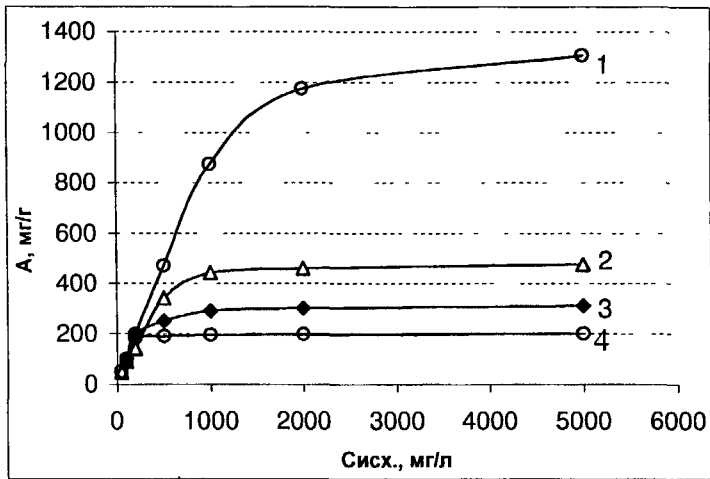


Рис. 5. Зависимость активности КСО (A) от исходной концентрации раствора ($C_{исх}$) для ионов Cu^{2+} (кривая 1), Zn^{2+} (кривая 2), Fe^{3+} (кривая 3), Cr^{3+} (кривая 4).

По максимальной (предельной) активности КСО в отношении ионов металлов они располагаются в следующей последовательности: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$. Если расположить металлы по скорости их извлечения, то лидирующее положение занимают железо (3 мин) и хром (15 мин), а затем следуют остальные металлы. В соответствии с этим можно предложить следующий ряд кинетической селективности КСО в отношении ионов металлов: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Наличие такого ряда делает возможным разделение металлов при их осаждении из совместных растворов. Так, в работе показано, что в результате трехминутного действия КСО можно достичь 100% избирательного осаждения железа из его смешанных растворов с никелем при соотношении Fe/Ni в этих растворах меньшим (или равным) 1:2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что осаждение ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} происходит за счет образования труднорастворимых аквагидроксикомплексов в результате взаимного усиления гидролиза карбонат-ионов, переходящих в раствор из КСО, и ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Причем, благодаря очень малым значениям ПР гидроксидных фаз этих металлов, они оказываются практически единственными осаждаемыми твердыми фазами. Такая направленность процесса и относительно быстропротекающий гидролиз обеспечивают быстрое завершение процессов осаждения этих металлов из растворов. Таким образом, в отношении этих металлов КСО можно рассматривать как реагент-нейтрализатор их кислых растворов. В отличие от этого способность КСО очищать раствор от ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} , видимо, связана не только с процессами гидролитического осаждения, но и с обменом в водном растворе ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на соответствующий двухвалентный ион металла с образованием менее растворимых карбонатов и гидрокарбонатов в соответствии с их произведениями растворимости. Возможно, именно относительно высокое значение ПР карбонатных фаз никеля объясняет малую эффективность выделения Ni^{2+} из растворов при действии КСО. Кроме того, в случае двухвалентных ионов металлов, по-видимому, возможно образование смешанных гидрокарбонатных и других твердых фаз, а также сорбция ионов металла на поверхности нерастворившегося КСО и продуктов реакции. Возможность параллельного протекания этих процессов в случае отсутствия «доминирующего» процесса и последующее взаимное превращение полученных твердых фаз, объясняет относительную

длительность процессов осаждения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} с помощью КСО и конечные результаты.

Важно также отметить, что процесс очистки с использованием КСО состоит в «мягкой» нейтрализации кислых растворов и завершается саморегулируемым установлением слабощелочной среды, что исключает перещелачивание растворов. В этом плане отход выступает как «адаптивный» реагент, саморегулирующий pH кислых растворов. Причем, pH очищенных растворов соответствует санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляем к сточным водам, сбрасываемым в городской коллектор.

В завершающей части работы подобраны условия извлечения ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов до уровня ПДК (см. табл. 2).

Таблица 2

Условия достижения ПДК

Металл	$C_{\text{исх}}^M$, мг/л	P, г/л	Время, мин	pH _{фил}	$C_{\text{ост}}^M$, мг/л	ПДК, мг/л
Медь	50	40	15	8,35	0,010	0,01
	200	40	30	8,29	0,008	
	500	40	180	7,39	0,01	
Цинк	50	40	10	8,86	0,08	0,1
	200	40	60	8,31	0,10	
	500	40	360	7,42	0,09	
Железо	100	1	3	4,27	0,01	0,9
	200	1	3	4,09	0,02	
	500	2,5	3	4,21	0,16	
Хром (III)	50	5	15	7,29	0,41	0,8
	100	10	15	7,33	0,34	
	200	20	15	7,14	0,76	
Никель	10	6	60	8,52	0,11	0,2
	25	20	60	8,41	0,17	
	50	50	60	8,37	0,18	

Обобщая полученные данные о влиянии других факторов на осаждение тяжелых металлов с использованием КСО, отметим следующее. При повышении температуры очищаемых растворов расход

КСО, необходимый для очистки растворов до уровня ПДК, резко уменьшается. По-видимому, это связано с увеличением растворимости входящих в состав КСО карбонатов и повышением степени гидролиза по катиону металла и по аниону CO_3^{2-} . Еще одним интересным результатом является то, что анионная составляющая раствора практически не влияет на скорость и глубину очистки растворов. Очевидно, это связано с тем, что анионы не включаются в состав осаждаемых фаз.

При оценке влияния дисперсности частиц реагента на эффективность извлечения металлов установлено, что степень извлечения выше, расход реагента меньше при использовании мелкодисперсных фракций, например 0,1-0,25 мм, что связано с повышением растворимости более мелких частиц в водном растворе и увеличением рабочей поверхности КСО. Однако при большом расходе реагента, размер частиц сказывается незначительно за счет насыщения раствора КСО. Кроме того, использование самой мелкодисперсной фракции затрудняет отделение загрязненного отработанного реагента от очищенного раствора. Поэтому в качестве рабочей предлагается использовать основную фракцию КСО (49 %) с размером зерна 0,25-0,5 мм.

В работе предложен, обоснован и апробирован вариант поэтапной (двухступенчатой) очистки (первая ступень – грубая очистка, вторая ступень – доочистка), позволяющий очищать растворы с высокой степенью извлечения металла и оптимальным расходом КСО. Представленный способ особенно актуален для никельсодержащих растворов, где однократная очистка не дает достаточной (до уровня ПДК) степени очистки.

В работе получены также положительные результаты применения КСО для очистки от ионов тяжелых металлов сточных вод промышленных предприятий г. Ростова-на-Дону и г. Батайска. Для полученных отходов определен классом опасности (четвертый) и рекомендованы различные способы применения.

В поддержку предлагаемого метода разработана компьютерная программа «Reagent», позволяющая рассчитывать расход КСО, необходимый для очистки многокомпонентных растворов по задаваемым оператором исходным данным: концентрации металлов и значению pH очищаемых растворов (сточных вод промышленных предприятий) до уровня ПДК. Программа позволяет проводить расчеты в двух временных режимах осаждения ионов металлов из растворов: 15 мин и 72 ч.

Таким образом, полученные результаты и разработанный на их основе способ очистки растворов от ионов тяжелых металлов с использованием КСО может быть рекомендован к внедрению на промышленных предприятиях, в результате производственной деятельности которых образуются кислые сточные воды, содержащие Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

ВЫВОДЫ

1. Изучены состав и физико-химические свойства карбонатсодержащего отхода Ростовской ТЭЦ-2. Показано, что КСО характеризуется однородностью, мелкодисперсностью, относительным постоянством состава, химической и радиационной безопасностью.

2. Показана высокая эффективность применения КСО в качестве «мягкого» нейтрализатора кислых растворов, например, сточных вод за счет содержащихся в нем карбонатных фаз. Установлено, что при нейтрализации кислых растворов процесс сопровождается активным выделением углекислого газа.

3. Показана возможность использования КСО для осаждения ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов. Обнаружено, что процессы осаждения металлов из растворов под действием КСО различаются, во-первых, скоростью процесса извлечения металлов, а, во-вторых, активностью КСО по отношению к конкретному металлу. По максимальной (предельной) активности КСО в отношении ионов металлов они располагаются в следующей последовательности: Cu^{2+} (1300 мг/г) > Zn^{2+} (450 мг/г) > Fe^{3+} (300 мг/г) > Cr^{3+} (280 мг/г) > Ni^{2+} (20 мг/г). Ряд кинетической селективности КСО в отношении ионов металлов выглядит следующим образом: Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} .

4. Показана возможность и найдены условия очистки растворов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} различных концентраций до уровня ПДК с использованием КСО. pH очищенных растворов соответствует санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляем к сточным водам.

5. Установлено, что расход КСО уменьшается, а полнота осаждения из растворов возрастает при увеличении времени контакта, повышении температуры очищаемых растворов и применении более

мелкодисперсной фракции реагента. На взаимодействие КСО с растворами практически не влияет анионный состав.

6. Сделан вывод, что основным процессом при осаждении ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} является взаимное усиление гидролиза и образование труднорастворимых аквагидрокомплексов. Для ионов меди, цинка и никеля, помимо гидролитического осаждения, возможен обмен в водном растворе ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на соответствующий двухвалентный ион металла с образованием менее растворимых карбонатов, смешанных гидрокарбонатных фаз, твердых растворов и пр. Также ионы металла могут сорбироваться на поверхности нерастворившегося реагента и на частицах продуктов реакции.

7. Показана возможность разделения железо-никелевых растворов. Установлено, что после трехминутного контакта КСО с раствором, содержащим ионы железа и никеля в соотношении равным или меньшим 1:2, никель остается в растворе, а железо осаждается вместе с КСО.

8. Предложен вариант двухступенчатой очистки, позволяющий очищать растворы с высокой степенью извлечения металла. Представленный способ особенно актуален для никельсодержащих растворов, где однократная очистка не дает достаточной степени очистки.

9. Получены положительные результаты апробации предложенного способа очистки растворов от ионов тяжелых металлов с использованием КСО на сточных водах промышленных предприятий. Определен класс опасности и рекомендованы различные способы обращения с полученными в результате очистки отходами.

10. Разработана компьютерная программа «Reagent», позволяющая рассчитывать расход КСО, необходимый для очистки многокомпонентных растворов по задаваемым оператором исходным данным: концентрации металлов и значению pH очищаемых сточных вод до уровня ПДК. Программа позволяет проводить расчеты в двух временных режимах осаждения металлов из растворов с помощью КСО.

11. Полученные результаты и разработанный способ очистки с использованием КСО могут быть рекомендованы к внедрению на промышленных предприятиях, в результате производственной деятельности которых образуются кислые сточные воды, содержащие ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. Глубокая очистка водных растворов от хрома (III) техногенным карбонатсодержащим отходом. // ЖПХ. 2001. Т. 74. №10. С. 1648-1650.

2. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О., Цапкова Н.Н. Техногенный карбонатсодержащий отход и возможности его использования. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение. 2003. №3. С. 75-79.

3. Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. Глубокая очистка водных растворов от железа (III) карбонатсодержащим техногенным отходом. // ЖПХ. 2004. Т. 77. №1. С. 83-86.

4. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Использование техногенного карбонатсодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II). // ЖПХ. 2004. Т. 77. №1. С. 87-91.

5. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О., Цапкова Н.Н. Применение шлама водоподготовки тепловых электростанций в качестве сорбента // Материалы 3-го международного конгресса по управлению отходами ВэйстТЭК-2003. Москва, 3-6 июня 2003. С. 220-221.

6. Баян Е.М. Использование отхода теплоэлектростанций в качестве сорбента тяжелых металлов // Материалы Второй международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2003. С. 34-35.

7. Баян Е.М. Применение техногенного отхода тепловых электростанций в качестве сорбента // Материалы 8-го международного научного симпозиума им. академика М.А.Усова студентов, аспирантов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». Томск, 5-9 апреля 2004.

8. Баян Е.М. Использование техногенного отхода теплоэлектростанций для извлечения тяжелых металлов // Материалы Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных исследований в регионах». Анапа, 22-24 сентября 2004. С. 136

Печать цифровая. Бумага офсетная Гарнитура «Таймс»

Формат 60x84/16 Объем 1,0 уч.-изд.-л

Заказ № 351 Тираж 100 экз

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г Ростов-на-Дону, ул Суворова, 19, тел. 47-34-88

РНБ Русский фонд

2006-4

3094