

Всероссийский конкурс учебно-исследовательских работ старшеклассников по политехническим, естественным, математическим дисциплинам для учащихся 9-11 классов

**Направление: химия.**

**Методы выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод.**

**Работу выполнила:**

Головихина Екатерина Андреевна

Ученица 11 класса

МБОУ «Лицей №1» г. Пермь

**Научный руководитель:**

Преподаватель химии, к.х.н., доцент

Бахирева Ольга Ивановна

Пермь, 2018

## Оглавление

Введение .....	2
I. Литературный обзор .....	3
1. Влияние ионов тяжелых металлов на организм человека .....	3
2. Токсичность ионов тяжелых металлов .....	4
3. Методы выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод.....	5
4. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод.....	12
5. Задачи исследования.....	15
II. Экспериментальная часть.....	16
1. Определение минимальной концентрации для осаждения ионов тяжелых металлов .....	16
2. Методика проведения эксперимента очистки сточной воды, содержащей ионы кобальта .....	19
Вывод.....	21
Заключение .....	22
Список литературы .....	23

## Введение

К тяжелым металлам относится больше 40 химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Тяжелыми металлами являются хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, германий, молибден, кадмий, олово, сурьма, теллур, вольфрам, ртуть, таллий, свинец, висмут и другие.

Тяжелые металлы поступают в организм человека с едой и водой, накапливаются там, поскольку не выводятся из организма, и вызывают различные заболевания. В небольших дозах железо, цинк и другие металлы жизненно необходимы, потому что участвуют в разных формах метаболизма, переносе, синтезе веществ. Но в концентрациях превышающих предельно допустимые нормы эти металлы становятся вредными, поэтому сточные воды необходимо очищать от тяжелых металлов.

Сточные воды, содержащие тяжелые металлы (промышленные сточные воды), образуются в автомобильной и химической промышленности, при производстве гальванических элементов и обработке металлических поверхностей, в электронной промышленности, в типографии, на кожаных фабриках и других. Они представляют большую опасность для окружающей среды и для человека.

Проблема удаления тяжелых металлов из сточных вод сейчас особенно актуальная. Плохо очищенные сточные воды поступают в природные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются в воде и донных отложениях, становясь таким образом источником вторичного загрязнения. Соединения тяжелых металлов сравнительно быстро распространяются по объему водного объекта. Частично они выпадают в осадок в виде карбонатов, сульфатов, частично адсорбируются на минеральных и органических осадках. Вследствие чего содержание тяжелых металлов в отложениях постоянно увеличивается, и когда адсорбционная способность осадков исчерпывается, тяжелые металлы поступают в воду, что и приводит к экологическому кризису. [1]

## I. Литературный обзор

### 1. Влияние ионов тяжелых металлов на организм человека

Тяжелые металлы содержатся в организме человека в очень маленьких количествах. Это неопасно, некоторые металлы даже включены в состав витаминно-минеральных комплексов, а значит, они необходимы для нормальной жизнедеятельности организма. Но накопление в организме тяжелых металлов может привести к негативным последствиям.

Тяжелые металлы могут попасть в организм через кожу, воздушно-капельным путем или через желудочно-кишечный тракт. В избыточном количестве тяжелые металлы способны изменять структуру белков и нуклеиновых кислот, влиять на обмен веществ, вызывать мутации, нарушать структуру и проницаемость клеточных мембран, вызывать нарушение работы внутренних органов. Фактически тяжелые металлы ведут к замедлению роста, ослаблению репродуктивной функции, заболеваниям и смерти.

Повышенное содержание в организме железа приводит к нарушению обмена веществ, алюминия – к энцефалопатии у людей с заболеваниями почек (выражается расстройством памяти, головными болями, апатией) и болезни Альцгеймера (нарушение работы головного мозга, снижение интеллекта, снижение памяти и внимания, потеря ориентации во времени и пространстве).

Хром вызывает рак легких (злокачественные опухоли), хлорид кобальта – кардиомиопатии (болезни сердца, сопровождающиеся сердечной недостаточностью и нарушением сердечного ритма), марганец – болезнь Паркинсона (заболевание центральной нервной системы, при котором человеку трудно вставить иголку в иголку, дотронуться до собственного носа и тому подобное), никель – аллергию и рак легких.

Селен может являться причиной гепатита (воспаления печени), выпадения волос, депигментации (изменения естественного цвета кожи) и нейропатии (заболеваний периферической нервной системы). У людей с повышенным содержанием в организме олова наблюдаются двигательные и психические расстройства. Таллий и свинец приводят к тяжелому отравлению (интоксикации), кадмий – к болезни Итаи-Итаи, при которой все кости становятся хрупкими и ломкими.[2]

## 2. Токсичность ионов тяжелых металлов

Предельно допустимая концентрация (ПДК) веществ в воде – это такая концентрация вещества, при превышении которой она становится непригодной для одного или нескольких видов водопользования.

Таблица 1.

Тяжелые металлы	Содержание ионов тяжелых металлов в природных водоемах.		ПДК
	В реках	В морях	
Ванадий (V)	0,2 - 4,5 мкг/л	2 мкг/л	0,1 мг/л
Висмут (Bi)	0,001мкг/л	0,02 мкг/л	0,1 мг/л
Железо (Fe)	0,1 мг/л	0,45мкг/л	0,3 мг/л
<b>Кадмий (Cd)</b>	0,0013мг/л	0,001мкг/л	1 мг/л
<b>Кобальт (Co)</b>	0,01мкг/л	0,5 мкг/л	0,1 мг/л
Марганец(Mn)	160 мкг/л	2 мкг/л	0,1 мг/л
Медь (Cu)	2 - 30 мкг/л	0,5 - 3,5 мкг/л	0,1 мг/л
Молибден(Mo)	2,1 и 10,6 мкг/л	10 мкг/л	0,25 мг/л
<b>Никель (Ni)</b>	0,8 - 10 мкг/л	2 мкг/л	0,1 мг/л
Олово (Sn)	0,1мкг/л	0,0001мкг/л	2 мг/л
Ртуть (Hg)	0,0001мкг/л	0,03 мкг/л	0,5 мг/л
<b>Свинец (Pb)</b>	0,031	0,0013мкг/л	0,03 мг/л
Серебро(Ag)	0,05мкг/л	0,3 мкг/л	0,05 мг/л

Произведение растворимости (ПР) малорастворимых веществ.

Таблица 2.

Вещество	ПР	Вещество	ПР
CdCO <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-12</sup>	PbS	2,5*10 <sup>-27</sup>
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5*10 <sup>-8</sup>	PbCO <sub>3</sub>	7,5*10 <sup>-14</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	2,2*10 <sup>-14</sup>	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,8*10 <sup>-10</sup>
CdS	7,1*10 <sup>-28</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub>	7,9*10 <sup>-16</sup>
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,3*10 <sup>-8</sup>	NiCO <sub>3</sub>	1,3*10 <sup>-7</sup>
CoCO <sub>3</sub>	1,05*10 <sup>-10</sup>	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,0*10 <sup>-10</sup>
CoS	4,0*10 <sup>-21</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-15</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	6,3*10 <sup>-15</sup>	NiS	3,2*10 <sup>-19</sup>

### 3. Методы выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод

Очистка сточных вод – обработка сточных вод с целью разрушения или удаления из них вредных веществ.

Сточные воды подвергаются очистке следующими методами:

- Реагентный метод.
- Метод ионного обмена.
- Сорбционный метод.
- Метод электрокоагуляции.
- Биологический метод.

## Реагентный метод

В практике очистки от тяжелых металлов производственных сточных вод в настоящее время используются в основном реагентные методы, заключающиеся в переводе растворимых веществ в малорастворимые или нерастворимые соединения при добавлении различных реагентов с последующим отделением образовавшихся осадков. В качестве реагентов нашли применение гидроксиды кальция и натрия, сульфид натрия, феррохромовый шлак, сульфат железа (II), пирит. Из-за низкой стоимости, по сравнению с другими реагентами, наиболее широко используется гидроксид кальция, который осаждает ионы металлов в виде малорастворимых в воде гидроксидов. С сульфидом натрия достигается самая высокая степень очистки, так как растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно ниже растворимости гидроксидов и карбонатов. Но осадки сульфидов тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, поэтому для ускорения процессов осаждения в технологическую цепочку вводят дополнительно коагулянты и флокулянты.[3]

В качестве коагулянта наиболее часто применяют неочищенный сернокислый алюминий  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (неочищенный глинозем), который содержит 33% безводного сернокислого алюминия и до 23% нерастворимых примесей.

В качестве коагулянта используют также железный купорос  $FeSO_4$ , образующий в воде гидроокись железа, которая растворенным кислородом или специально вводимым хлором окисляется в гидроокись. Наряду с железным купоросом в качестве коагулянта применяют хлорное железо  $FeCl_3$ , хорошо растворяющееся в воде и образующее крупные, быстро оседающие хлопья гидроокиси железа.

Помимо указанных реагентов в качестве коагулянтов используют оксихлорид алюминия  $[Al_2(OH)_5]Cl \cdot 6H_2O$ , алюминат натрия  $NaAlO_2$ , при коагулировании которыми рН воды практически не изменяется, что имеет важное значение.

Для ускорения процесса коагуляции примесей воды и интенсификации работы очистных сооружений в отечественной практике применяют флокулянты: полиакриламид (ПАА), активированную кремниевую кислоту, К-4, К-6 и ВА-2. Первые четыре флокулянта анионного типа. Они требуют, как правило, предварительной обработки примесей воды коагулянтом. Дозы кремниевой кислоты (по SiO) и ПАА соответственно составляют: 0,05..3(до 5) и 0,01..2,0 мг/л.

ВА-2 является флокулянтом катионного типа, поэтому при его применении отпадает надобность в предварительном введении коагулянта. Важным преимуществом ВА-2 является то, что он не изменяет рН и щелочность обрабатываемой воды.

Применение флокулянтов позволяет ускорить процесс коагуляции в осветлителях со слоем взвешенного осадка, увеличить скорость восходящего потока воды, в отстойниках уменьшить время пребывания воды за счет

увеличения скорости осаждения хлопьев, увеличить скорость фильтрования и продолжительность фильтроцикла на фильтрах.[4]

### Метод ионного обмена

Ионный обмен – это процесс обмена между ионами, находящимися в сточной жидкости (водном растворе), и ионитами, присутствующими на поверхности твердой фазы – ионита. Очистка сточных вод данным методом позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (хром, цинк, свинец, медь, ртуть и другие). [4]

Очистку воды осуществляют ионитами - синтетическими ионообменными смолами, изготовленными в виде гранул размером 0,2...2 мм. Иониты изготовляют из нерастворимых в воде полимерных веществ, имеющих на своей поверхности подвижный ион (катион или анион), который при определенных условиях вступает в реакцию обмена с ионами того же знака, содержащимися в воде. Различают сильно- и слабокислотные катиониты (в  $H^+$ - или  $Na^+$ - форме) и сильно- и слабоосновные аниониты (в  $OH^-$ - или солевой форме), а также иониты смешанного действия. Основопологающим фактором кинетики процесса является скорость ионообмена между ионами воды и омываемой частицей смолы. На наружной поверхности омываемой частицы образуется неподвижная водяная пленка, толщина которой зависит от скорости потока очищаемой воды и размеров зерна смолы. Ион, который стремится попасть внутрь частицы смолы, в функциональную группу, должен диффундировать из воды через пленку, пройти через граничную поверхность частицы и внутри смолы в растворе набухания устремиться к ассоциации с функциональной группой. Диффузия ионов через пленку является важнейшим этапом процесса.

Избирательное поглощение молекул поверхностью твердого адсорбента происходит вследствие воздействия на них неуравновешенных поверхностных сил адсорбента.

Ионообменные смолы имеют возможность регенерации. После истощения рабочей обменной емкости ионита он теряет способность обмениваться ионами и его необходимо регенерировать. Регенерация производится насыщенными растворами, выбор которых зависит от типа ионообменной смолы. Процессы восстановления, как правило, протекают в автоматическом режиме. На регенерацию обычно затрачивают около двух часов, из них взрыхление - 10 - 15 мин, на фильтрование регенерирующего раствора - 25 - 40 мин, на отмывку - 30 - 60 мин. Ионообменную очистку реализуют последовательным фильтрованием воды через катиониты и аниониты, которые проявляют кислотные и основные свойства. В зависимости от вида и концентрации примесей в воде, требуемой эффективности очистки используют различные схемы ионообменных установок.

Умягчение воды катионированием. Умягчение воды катионированием - один из методов умягчения (обессоливания) воды.



Катионирование - процесс обработки воды методом ионного обмена, в результате которого происходит обмен катионов. В зависимости от вида ионов ( $H^+$  или  $Na^+$ ), находящихся в объеме катионита, различают два вида катионирования:  $H$ -катионирование и  $Na$ -катионирование.

Натрий-катионитовый метод применяют для умягчения воды с содержанием взвешенных веществ в воде не более 8 мг/л и цветностью воды не более 30 град.

Водород-катионитовый метод применяют для глубокого умягчения воды. Этот метод основан на фильтровании обрабатываемой воды через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы водорода. [5]

### Сорбционный метод

Для глубокой очистки сточных вод от растворимых органических и неорганических загрязняющих веществ, в том числе и от ионов тяжелых металлов, используют метод сорбции, эффективность которого колеблется от 80 до 99,5% в зависимости от химической природы адсорбента, величины адсорбирующей поверхности, структуры и свойств загрязняющих веществ и т.д. [6]

Сорбция многих примесей производственных стоков эффективно проходит на активированном угле. Кроме активированного угля в качестве сорбентов находят применение глины, торф, опилки, зола, ионообменные смолы, оксигидраты железа и алюминия и др.

Сорбцию осуществляют в статических и динамических условиях. В первом варианте сорбент в виде крошки или порошка вводят в очищаемую сточную воду; после определенного времени контакта смесь отстаивается. Второй вариант предусматривает фильтрацию обрабатываемой сточной воды через слой сорбента.

Основной технологической характеристикой процесса сорбции является сорбционная способность, определяемая количеством загрязнений, оставшихся в  $1\text{ м}^3$  или 1 кг сорбента. Эта величина обуславливает общий расход сорбента, а следовательно, одну из основных статей расхода на очистку сточных вод. Отнесенная ко времени процесса, величина сорбционной способности позволяет определить объем сорбционных колонн. Наиболее сложной частью сорбционного процесса является регенерация сорбента. Для извлечения сорбционных веществ применяются экстрагирование органическим растворителем, изменение степени диссоциации слабого электролита в равновесном растворе, отгонка адсорбированного вещества с водяным паром, испарение адсорбированного вещества током инертного газообразного теплоносителя. В отдельных случаях осуществляют химические превращения сорбированных веществ с последующей десорбцией. [7]

## Метод электрокоагуляции

Сточные воды, образующиеся на предприятиях цветной металлургии, имеют химический состав, который определяется спецификой перерабатываемого сырья и технологией его обработки. Наиболее характерными ингредиентами-загрязнителями являются ионы тяжелых металлов: меди, цинка, никеля, хрома, кобальта и др.

В последние годы большое внимание уделяется электрокоагуляционному способу очистки производственных сточных вод с использованием анодов, подвергающихся электрохимическому растворению. Этот способ находит широкое применение в тех случаях, когда традиционные методы механической и физико-химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными.

Основные преимущества электрокоагуляции – компактность очистных установок, простота их эксплуатации и отсутствие реагентного хозяйства. В связи с этим она предпочтительна в первую очередь на предприятиях с недостатком производственных площадей, расположенных в отдаленных и бездорожных районах, при обработке сточных вод, расход которых не превышает 50-80 м<sup>3</sup>/ч.

Исследования электрокоагуляции были начаты еще в 1924г., а в 1960-1970гг. они показали, что при обработке сточных вод с использованием железных электродов происходит восстановление 6-валентного хрома и соосаждение ионов тяжелых металлов на гидроксиде железа. Данный метод был внедрен в качестве локального способа очистки хромосодержащих сточных вод на многих предприятиях цветной металлургии и машиностроения бывшего СССР.

Сточные воды предприятий цветной металлургии являются электролитом, так как присутствующие в них минеральные соли, свободные кислоты или щелочи в определенной степени диссоциированы на ионы. При погружении в такую жидкость электродов, к которым подведено напряжение достаточной величины, в электролите начинается перенос электрического тока движущимися к электродам ионами и электронами по внешней цепи.

В случае применения растворимых электродов электродный процесс сопровождается совокупностью электрохимических реакций, скорость которых определяется общим значением потенциала на границе металл-раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе.

В результате электролиза происходит процесс восстановления или окисления на электродах компонентов, входящих в состав электролита. В переносе тока принимают участие все находящиеся в воде ионы, а также коллоидные и взвешенные частицы, несущие заряд.

Существенное значение при очистке воды электрокоагуляцией имеет выбор оптимальной плотности тока. Наиболее выгодной может быть работа электрокоагулятора при высоких плотностях тока, так как при этом более интенсивно используется рабочая поверхность электродов. Однако с повышением плотности тока возрастают поляризационные явления и пассивация электродов, что приводит к возрастанию напряжения и потерям электроэнергии на побочные процессы.

С увеличением скорости движения воды в электродном пространстве происходит вынос хлопьев гидроокиси металлов, уменьшается толщина диффузионного приэлектродного слоя, а также резко сокращается газонакопление в жидкости. Это способствует увеличению растворенного анодного материала, предотвращению образования в нем окисных пленок и осадков, уменьшению поляризации и расхода электроэнергии.[8]

### Биологический метод

В России и ряде европейских стран проводятся исследования по разработке технологии биохимической очистки от тяжелых металлов сточных вод гальванических производств, основанной на процессах биоценоза с сульфатвосстанавливающими (сульфатредуцирующими) бактериями. Биологические методы очистки можно рассматривать как альтернативу использованию химических реагентов. Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) привлекают внимание исследователей как потенциальные агенты очистки сточных вод, содержащих одновременно тяжелые металлы и сульфаты. Учитывая, что в сточных водах всегда присутствуют сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, данная технология перспективна для предприятий текстильной и деревообрабатывающей промышленности. В биореакторах поддерживаются анаэробные условия, позволяющие сформировавшемуся биоценозу восстанавливать хром  $\text{Cr}^{6+}$  в хром  $\text{Cr}^{3+}$ , который во вторичных отстойниках выпадает в осадок в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  вместе с активным илом. Для развития сульфатвосстанавливающих бактерий в биореактор необходимо вводить органический субстрат. Восстановление хрома  $\text{Cr}^{6+}$  до хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в основном проводится микроорганизмами *Pseudomonas dechromaticons* Rom. Если в сточных водах присутствуют сульфат ионы, то формируется биоценоз, включающий виды *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*. Бактерии этих видов в анаэробных условиях восстанавливают сульфаты до сероводорода, который вступает в химические реакции с ионами тяжелых металлов, образуя нерастворимые сульфиды, выпадающие в осадок во вторичных отстойниках. Некоторые микроорганизмы и водоросли способны аккумулировать металлы, необходимые им для функционирования ферментов. У водорослей есть специальные транспортные системы, отвечающие за проникновение металлов — как в катионной, так и в анионной форме — внутрь клетки. В естественных прудах и биопрудах очистка воды от тяжелых металлов

осуществляется личинками бесхвостых амфибий. Микроорганизмы планктона могут накапливать в биомассе соединения меди в концентрации, превышающей их концентрацию в воде в 9000 раз, соединения свинца — в 12000 раз, кобальта — в 16000 раз. Высокая аккумулятивная способность микроводорослей по отношению к тяжелым металлам создает перспективы их использования при очистке сточных вод. Существующий опыт в биотехнологии показывает, что эффективность аккумуляирования достигает 95%. [3]

#### 4. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод

- Очистка от ионов кадмия.

Разработан малозатратный метод удаления из сточных вод ионов  $Cd^{2+}$  в процессе биосорбции. В качестве сорбента можно использовать биомассу культуры *Saccharomyces cerevisiae*. Оптимальными являются начальные значение pH 5, исходная концентрация  $Cd^{2+}$  19 мг/л, процесс сорбции интенсифицировался путем добавления в сточную воду этанола в количестве 700 г/л при дозе биомассы 3,8г и экспозиции 240 мин. Сорбционная ёмкость биомассы относительно кадмия составила 6,71 мг/г.

Также разработан процесс контактирования кадмия с диоксидом серы или сульфитами и порошкообразным металлом, например, цинком или железом. При этом металл восстанавливает сульфиты до сульфидов, которые с тяжелыми металлами образуют труднорастворимые сульфиды. При pH=2 и температуре сточных вод 50°C, при которых проводится процесс, достигается высокая степень очистки.[9]

- Удаление из сточных вод кадмия и никеля.

Для удаления из сточных вод кадмия и никеля одновременно предлагается модифицированная летучая зола. Предварительно золу обрабатывают щелочным раствором NaOH при длительном контакте. Модифицированная летучая зола адсорбирует более 97% ионов кадмия и никеля из концентрированных сточных вод.

В ряде случаев в качестве биосорбента ионов никеля можно использовать биомассу морских водорослей *Sargassum filipendula*. Предварительная обработка и размер частиц биомассы, а также скорость перемешивания не влияют на эффективность удаления ионов никеля. Адсорбция никеля сильно зависит от pH среды и увеличивается с его увеличением. [9]

- Очистка от соединений меди.

В гальванопроизводстве при металлизации поверхностей изделий и при финишной обработке металлов выделяются сточные воды, содержащие растворенную медь. Для ее удаления предлагается использовать электрохимический реактор, выполненный в виде объёмного катода из волокон стали, обладающего развитой поверхностью. Достоинством этого объёмного катода по сравнению с катодами, выполненными в виде плоских пластин, является высокая эффективность удаления меди.

Также предлагается удаление меди из сточных вод адсорбцией кремнезёмом, модифицированным аминогруппами. Полная адсорбция меди происходит в течение короткого времени при 25°C.

Для очистки кислых сточных вод, содержащих медь, может быть использована яичная скорлупа. Установлены оптимальные условия очистки таких стоков: температура обжига скорлупы – 400°C; количество адсорбента – 0,25мм;

скорость вращения мешалки – 240 об/мин. Скорлупа увеличивает рН раствора от 1,80-2,00 до 6,86-7,34. Содержание ионов меди снижается с 0,43 до 0,09 мг/л. Эффективность очистки сточных вод достигает 99,70-99,94%. [9]

- Удаление хрома из сточных вод.

Сточные воды гальванических производств и текстильной промышленности содержит ионы  $\text{Cr}^{6+}$ . Для удаления хрома из этих стоков рекомендуется электрохимический реактор (лабораторный вариант), включающий два цилиндрических расположенных коаксиально и изготовленных из железа электрода, один из которых вращается. При этом в приэлектродных реакциях происходит восстановление хрома до  $\text{Cr}^{3+}$  с его осаждением (формирование коагулянта) в виде соли железа. Предлагается также система полупромышленного масштаба, в которой используется три соединённых последовательно электрохимических реактора по 170л с содержанием  $\text{Cr}^{6+}$  на входе 500мг/л, а на выходе - 0,5мг/л. [9]

- Очистка воды от соединений железа.

В природных условиях в воде, чаще подземной, а иногда и в воде поверхностных источников содержится железо в таком количестве, которое делает ее непригодной для использования без специальной обработки. Так, при большом содержании железа вода в случае поглощения кислорода получает бурый цвет и неприятный вкус вследствие выпадения хлопьев гидроксида железа. Эти хлопья, выпадая в осадок, могут вызвать зарастание труб. Зарастанию способствуют также железистые бактерии, которые развиваются в воде, содержащей железо.

В некоторых производствах вода с большим содержанием железа может вызвать порчу продукции, окрашивая ее (например, в текстильной промышленности).

Допустимое содержание железа в хозяйственно-питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л, а в воде, используемой в производственных процессах, определяется технологией самого производства.

Только известкование может быть применено для обезжелезивания как подземных, так и поверхностных вод, но его обычно используют с одновременным частичным умягчением воды. Добавка извести повышает рН воды, что значительно ускоряет окисление, гидролиз железа и последующую коагуляцию его гидроксида. При этом коллоидные железистые соединения переходят в раствор, растворенное же железо окисляется кислородом воздуха, гидролизуется с образованием оксида железа, который в виде хлопьев, получающийся вследствие его коагуляции, задерживается в отстойниках и на фильтрах.

Обезжелезивание воды поверхностных источников производят, как правило, реагентным методом.

Реагенты выбирают на основе данных, полученных в результате пробного обезжелезивания. В качестве реагентов могут быть использованы сульфат алюминия, известь и хлор. При отсутствии данных о пробном обезжелезивании необходимо предусмотреть подачу всех этих реагентов. Доза сульфата алюминия принимается в зависимости от мутности и цветности воды, как и при обычном коагулировании.

Установка для реагентного обезжелезивания воды состоит из устройства для растворения и дозирования реагента, аэратора-смесителя, осветлителя и фильтра.

Аэратор –смеситель располагается над осветлителем и представляет собой систему дырчатых днищ(пять и более в зависимости от содержания железа и щелочности воды), расположенных одно над другим на расстоянии 250 мм. Вода подается сверху. Реагент, если он предназначен для понижения величины рН воды ( коагулянт, хлор), вводят сверху аэратора, а для повышения величины рН (известь)- перед вторым расположенным снизу днищем. [4]

- Удаление марганца из сточных вод.

Удаление из воды марганца требуется в некоторых случаях для производственного водоснабжения, когда марганец, может вызвать нежелательное окрашивание продукции(ткани, бумаги, киноплёнки и т. д).

Марганец содержится в незначительном количестве в подземных водах в виде бикарбоната вместе с железом. В водах поверхностных источников марганец может содержаться в виде сульфата в результате сброса неочищенных промышленных сточных вод.

Марганец удаляют, как и железо, аэрацией воды с последующим подщелачиванием до величины рН =8,05...10 и фильтрованием через дробленый пиролюзит, который способствует выделению из воды оксида марганца. Вместо пиролюзитовых можно применять песчаные фильтры, но с предварительным пропусканием через них раствора перманганата калия  $KMnO_4$ , подкисленного соляной кислотой. Марганец, как и железо, может быть удален при фильтровании на Н-катионитовом фильтре. Из поверхностных вод марганец обычно удаляют коагулированием сернокислым железом и подщелачиванием воды до значения  $Ph=9,5...10,5$ .

При этом большая часть выделившегося марганца задерживается в отстойниках или осветлителях, а остальная часть – в фильтрах. [4]

## 5. Задачи исследования

- Изучить влияние ионов тяжелых металлов на организм человека.
- Изучить токсичность ионов тяжелых металлов.
- Изучить методы выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод.
- Определить минимальную концентрацию для осаждения ионов тяжелых металлов.
- Определить эффективность сорбционного метода.



## II. Экспериментальная часть

### 1. Определение минимальной концентрации для осаждения ионов тяжелых металлов

а) Рассчитаем равновесную концентрацию иона над осадком.



$$\text{ПР} = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = X$$

$$\text{ПР} = X^2$$

$$X = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,05 \cdot 10^{-10}} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таблица 3.

Вещество	ПР	Равновесная концентрация иона над осадком, моль/л.	Равновесная концентрация иона над осадком, г/л.	Равновесная концентрация иона над осадком, мг/л.	ПДК, мг/л.
CoCO <sub>3</sub>	1,05*10 <sup>-10</sup>	1,02*10 <sup>-5</sup>	6*10 <sup>-4</sup>	0,6	0,1
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,3*10 <sup>-8</sup>	2,5*10 <sup>-4</sup>	14*10 <sup>-3</sup>	14	0,1
CoS	4,0*10 <sup>-21</sup>	2*10 <sup>-11</sup>	11*10 <sup>-10</sup>	0,0000011	0,1
Co(OH) <sub>2</sub>	6,3*10 <sup>-15</sup>	1,8*10 <sup>-5</sup>	10*10 <sup>-4</sup>	1	0,1
NiCO <sub>3</sub>	1,3*10 <sup>-7</sup>	1,1*10 <sup>-4</sup>	6*10 <sup>-3</sup>	6	0,1
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,0*10 <sup>-10</sup>	2*10 <sup>-5</sup>	11*10 <sup>-4</sup>	1,1	0,1
NiS	3,2*10 <sup>-19</sup>	1,8*10 <sup>-10</sup>	10*10 <sup>-9</sup>	0,00001	0,1
Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0*10 <sup>-15</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	7*10 <sup>-4</sup>	0,7	0,1
CdCO <sub>3</sub>	1,0*10 <sup>-12</sup>	1*10 <sup>-6</sup>	11*10 <sup>-5</sup>	0,11	1
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5*10 <sup>-8</sup>	1,2*10 <sup>-4</sup>	13*10 <sup>-3</sup>	13	1
CdS	7,1*10 <sup>-28</sup>	2,7*10 <sup>-4</sup>	30*10 <sup>-3</sup>	30	1
Cd(OH) <sub>2</sub>	2,2*10 <sup>-14</sup>	1,3*10 <sup>-5</sup>	14*10 <sup>-4</sup>	1,4	1
PbCO <sub>3</sub>	7,5*10 <sup>-14</sup>	2,7*10 <sup>-7</sup>	5*10 <sup>-5</sup>	0,05	0,03
PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,8*10 <sup>-10</sup>	2,2*10 <sup>-5</sup>	4*10 <sup>-3</sup>	4	0,03
PbS	2,5*10 <sup>-27</sup>	1,6*10 <sup>-14</sup>	3*10 <sup>-12</sup>	0,000000003	0,03
Pb(OH) <sub>2</sub>	7,9*10 <sup>-16</sup>	2*10 <sup>-6</sup>	4*10 <sup>-4</sup>	0,4	0,03

b) Рассчитаем минимальную концентрацию ионов тяжелых металлов, которую можно осадить растворами осадителя с концентрацией 1М.



$$[\text{Co}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}] = 1,05 * 10^{-10}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = X$$

$$X * 1 = 1,05 * 10^{-10}$$

$$X = 1,05 * 10^{-10} / 1$$

$$X = 1,05 * 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем минимальную концентрацию ионов тяжелых металлов, которую можно осадить растворами осадителя с концентрацией 0,1М.



$$[\text{Co}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}] = 1,05 * 10^{-10}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = X$$

$$X * 0,1 = 1,05 * 10^{-10}$$

$$X = 1,05 * 10^{-10} / 0,1$$

$$X = 1,1 * 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Таблица 4.

Вещество	ПР	Конц. иона осадителя моль/л.	Конц. иона тяжелого металла, моль/л.	Конц. иона тяжелого металла, г/л.	Конц. иона тяжелого металла, мг/л.	ПДК мг/л.
CoCO <sub>3</sub>	$1,05 \cdot 10^{-10}$	1	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	0,1
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	1	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$37 \cdot 10^{-7}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$	0,1
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	1	$4,0 \cdot 10^{-21}$	$23 \cdot 10^{-20}$	$0,23 \cdot 10^{-15}$	0,1
Co(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-15}$	1	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$37 \cdot 10^{-14}$	$0,37 \cdot 10^{-9}$	0,1
NiCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-7}$	1	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$75 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-1}$	0,1
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	1	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$23 \cdot 10^{-9}$	$0,23 \cdot 10^{-4}$	0,1
NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	1	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$18 \cdot 10^{-18}$	$0,18 \cdot 10^{-13}$	0,1
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	1	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$11 \cdot 10^{-14}$	$0,11 \cdot 10^{-9}$	0,1
CdCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-12}$	1	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$11 \cdot 10^{-11}$	$0,11 \cdot 10^{-6}$	1
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$16 \cdot 10^{-7}$	$0,16 \cdot 10^{-2}$	1
CdS	$7,1 \cdot 10^{-28}$	1	$7,1 \cdot 10^{-28}$	$76 \cdot 10^{-27}$	$0,76 \cdot 10^{-22}$	1
Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-14}$	1	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$24 \cdot 10^{-13}$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	1
PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$	1	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$15 \cdot 10^{-12}$	$0,15 \cdot 10^{-7}$	0,03
PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,8 \cdot 10^{-10}$	1	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	0,03
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	1	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$51 \cdot 10^{-26}$	$0,51 \cdot 10^{-21}$	0,03
Pb(OH) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-16}$	1	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$16 \cdot 10^{-14}$	$0,16 \cdot 10^{-9}$	0,03

## 2. Методика проведения эксперимента очистки сточной воды, содержащей ионы кобальта

Через ионообменную колонку, заполненную сорбентом марки ТМФ в количестве 4г, пропускаем 150мл сточной воды со скоростью 1-2 капли в секунду.

Отбираем 3 пробы по 50мл раствора в каждой пробе. На фильтровальную бумагу наносим 1-2 капли испытуемого раствора и добавляем 1-2 капли  $\alpha$ -нитрозы (индикатор).

При наличии следовых количеств  $Co^{2+}$  наблюдается оранжевая окраска.

Таблица 5.

Номер пробы	V пробы, мл.	С исх.	С пробы	А, мг	ДОЕ, мг/г
		мг/л			
1	50	600	60	27	13,5
2	50	600	60	27	
3	50	600	100	25	

Количество поглощенного иона (А):

$$A = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{пробы}}) \cdot V_{\text{пробы}}}{1000}$$

$$A_1 = \frac{(600 - 60) \cdot 50}{1000} = 27 \text{ мг}$$

$$A_2 = \frac{(600 - 60) \cdot 50}{1000} = 27 \text{ мг}$$

$$A_3 = \frac{(600 - 100) \cdot 50}{1000} = 25 \text{ мг}$$

Динамическая обменная ёмкость (ДОЕ):

$$\text{ДОЕ} = \frac{A_1 - A_2}{m}$$

$$\text{ДОЕ} = \frac{27 + 27}{4} = 13,5 \text{ мг/г.}$$

Зная, что концентрация ионов  $Co^{2+}$  в реальных растворах промышленных предприятий колеблется в широких пределах, рассчитаем, сколько литров сточной воды, содержащей 30мг/л ионов  $Co^{2+}$ , можно отчистить, используя 1кг сорбента марки ТМФ.

$$4\text{г} - 13,5 \text{ мг/г}$$

$$1000\text{г} - X$$

$$X = \frac{13,5 \cdot 1000}{4} = 3375 \text{ мг/г.}$$

$$V = \frac{3375}{30} = 112,5 \text{ л.}$$

Рассчитаем, сколько литров сточной воды, содержащей 30 мг/л ионов  $\text{Co}^{2+}$ , можно отчистить, используя 100 кг сорбента марки ТМФ.

$$4 \text{ г} - 13,5 \text{ мг/г}$$

$$100000 \text{ г} - X$$

$$X = \frac{13,5 \cdot 100000}{4} = 337500 \text{ мг/г.}$$

$$V = \frac{337500}{30} = 11250 \text{ л.}$$

## Вывод

В результате учебно-исследовательской работы выяснено, что ионы тяжелых металлов очень токсичны и оказывают пагубное влияние на организм человека. В данной работе рассмотрены методы очистки воды, позволяющие перерабатывать сточные воды с получением пригодной для использования воды. Предложенные методы очистки не являются универсальными, так как не все из них являются эффективными.

На примере кобальта, никеля, кадмия и свинца определена равновесная концентрация ионов над осадком и рассчитана концентрация ионов тяжелых металлов при очистке осадительным методом.

Рассчитано, какой объем сточной воды, содержащей ионы кобальта, можно очистить сорбционным методом в лаборатории и на промышленном предприятии.

## Заключение

В настоящее время очистка сточных вод предприятий является актуальной экологической проблемой. Специфика данной проблемы для России заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении, в продолжающейся гибели водных объектов, в необходимости осуществления мер для безопасности водоснабжения.

## Список литературы

- [1] Т. В. Клименко « Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов», //электронный научно-практический журнал « Современные научные исследования и инновации».
- [2] [http://иванов-ам.рф/obzh\\_kabinet/kultura/19.html](http://иванов-ам.рф/obzh_kabinet/kultura/19.html)
- [3] Никифорова Л. О. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ : теория и практика / Л. О. Никифорова, Л. М. Белопольский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 78 с.
- [4] И. И. Павлинова, В. И. Баженов, И. Г. Губий «Водоснабжение и водоотведение» -4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2012 – 472с. – Серия: Бакалавр. Базовый курс.
- [5] [http://studbooks.net/877229/ekologiya/ionoobmennyy\\_metod\\_ochistki\\_vody](http://studbooks.net/877229/ekologiya/ionoobmennyy_metod_ochistki_vody)
- [6] Л.Ф. Долина «Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов» : Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008г. 254 с.
- [7] Л.С. Алексеев «Контроль качества воды»: Учебник – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2007г. 154с.
- [8] Г.А. Селицкий «Метод электрокоагуляции для очистки сточных вод» // Экология производства - № 9, сентябрь 2009г.
- [9] Г.Н. Ахобадзе « Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов» // Экология производства , №2 февраль 2011г.

























