

УДК 628.543+546.267

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЦИАНИДОВ**¹С.Я. Алибеков, ²В.В. Фоминых***Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола
Марийский государственный университет, Йошкар-Ола*

Для обезвреживания сточных вод, содержащих простые и комплексные цианиды металлов, традиционно используются соединения, содержащие «активный» хлор и другие. Установлено, что при совместном окислении комплексных цианидов металлов хлорной известью и кислородом воздуха, требуется меньше времени и улучшаются органолептические свойства очищенной воды. В статье рассмотрены результаты проведенных исследований по уменьшению общего количества загрязнений на основе предложенного авторами способа и устройства по очистке сточных вод. Установка позволяет при совместном окислении цианидов кислородом воздуха и раствором хлорной извести снизить ее расход в 40 раз, уменьшить образование хлорорганических соединений, увеличить степень осаждения гидроксидов тяжелых металлов.

To neutralize the sewage containing simple and complex metal cyanides the compounds with «active» chlorine are usually used. The oxygenization of complex metal cyanides together with chlorinated lime and air oxygen takes less time and leads to the improvement of the organoleptic properties of cleaned water. The method of decreasing pollution and a device for sewage purification are presented in the article. Its installation allows to decrease chlorinated lime consumption by 40 times with simultaneous oxygenizing of cyanide by air oxygen and chlorinated lime. It is also possible to decrease the formation of chlorine-organic compounds and increase the degree of heavy metal hydroxide settling.

По данным ВОЗ, употребление загрязненной воды вызывает около 80% всех заболеваний человека. Проблемы очистки сточных вод (СВ) и утилизации осадков остаются актуальными в настоящее время.

Опасными загрязняющими компонентами СВ являются простые и комплексные цианиды тяжелых металлов (ТМ). На ряде предприятий г. Йошкар-Олы образуются цианосодержащие СВ с высокой токсичностью из-за наличия свободного циана, синильной кислоты и цианистых комплексов металлов. Состав СВ и их токсичность зависят от наличия свободных цианидов, устойчивости комплексных цианидов металлов, степени снижения щелочности и от температуры, солнечных лучей и т.д.

Для обезвреживания СВ используют различные модификации реагентного метода, основанные на химическом превращении высокотоксичных цианидов в нетоксичные, легко удаляемые продукты; окисление цианидов в щелочной среде до цианатов с последующим их гидролизом до карбонатов и солей аммония.

В качестве окислителей традиционно используются соединения, содержащие активный хлор (гипохлориты натрия и кальция, жидкий и газообразный хлор, хлорная известь), а также озон, перекись водорода и перманганат калия.

В процессе использования активного хлора существует опасность получить не менее токсичные хло-

роорганические соединения, хлорциан и другие загрязнения. Увеличивается концентрация вредных веществ в поверхностных водах. Уменьшение сбрасываемых со СВ загрязняющих веществ явилось причиной проведенных авторами исследований.

Нами предложены способ и устройство очистки цианосодержащих СВ, уменьшающие общее количество загрязняющих веществ, в частности и ТМ (никеля, меди, цинка и других) с небольшим изменением солевого состава очищенной воды [1, 2]. Замена озона и хлора кислородом воздуха приводит к выигрышу в нынешних экономических условиях.

Вопрос окисления цианидов активным хлором в различных источниках трактуется по-разному [3, 4]. В одних указывается, что при pH 10-11 цианиды быстро и полно окисляются до относительно безвредных цианатов. При снижении pH возможно образование хлорциана, являющегося летучим газом. Его токсичность сравнима с токсичностью свободных цианидов. Необходимо, чтобы реакция протекала в направлении образования цианатов, которые значительно менее токсичны, быстро гидролизуются и не обладают летучестью, как хлорциан. В других установлено, что окисление до цианатов происходит через стадию образования хлорциана; эта реакция идет с большей скоростью, затем хлорциан окисляется до азота и уг-

лекислого газа. Возможен также перевод токсичных соединений в нетоксичный комплекс или в осадок в виде нерастворимых цианидов ферритизацией с последующим удалением его из СВ отстаиванием или фильтрованием. Доза активного хлора: 3,5 весовые части на 1 весовую часть цианид-иона. В реальных условиях, когда в СВ присутствуют комплексные цианиды металлов с различной степенью устойчивости, эта доза увеличивается в 2-3 раза; каждый раз доза активного хлора для очистки СВ определяется экспериментально.

Устойчивость комплексных цианидов металлов различна. Следует учитывать и то, что при увеличении концентрации циана в сточной воде степень диссоциации его комплексов уменьшается. Комплексные цианиды по токсичности можно расположить в ряд: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Комплексные цианиды цинка и кадмия по своей токсичности почти приближаются к свободному циану [3].

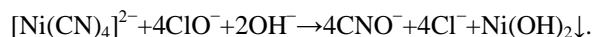
Концентрация свободных цианидов существенно зависит от попадания в СВ других примесей ТМ из рабочих ванн, а также в результате коррозии оборудования и трубопроводов. В некоторых случаях из-за попадания ТМ снижается концентрация свободного цианида с дополнительным образованием комплексных соединений. С понижением щёлочности степень диссоциации многих комплексных соединений повышается с выделением синильной кислоты. Токсичность комплексных цианистых соединений возрастает при их смешивании с другими кислотами. Состав цианосодержащих СВ и их токсичность будут зависеть от наличия свободных цианидов, устойчивости комплексных цианидов металлов, степени снижения кислотности среды и т. д.

При сбросе не полностью очищенных СВ за счёт диссоциации комплексных соединений возникает опасность сильного отравления водных объектов. Токсичность цианидов в этом случае усугубляется ещё и тем, что при неполном окислении цианидов токсичные ионы ТМ остаются в растворе в ионной форме. После изменения условий возникает вторичное токсичное действие ионов ТМ. Эти особенности поведения комплексных цианидов в СВ предъявляют весьма жёсткие требования к их очистке.

В настоящее время обезвреживание СВ гальванических цехов, содержащих в основном комплексные цианиды металлов, осуществляется хлорной известью – дешевым и достаточно эффективным реагентом. Механизм действия хлорной извести сводится к окислению токсичных цианидов CN^- путем перевода их в нетоксичные цианаты CNO^- , которые затем гид-

ролизуются с образованием ионов аммония и карбонатов.

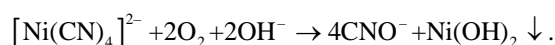
В растворах, содержащих цианид-ионы и никель, одновременно присутствуют как простые, так и комплексные цианиды никеля, окисление которых происходит по реакции:



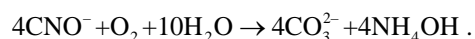
Количество цианидов в СВ гальванических цехов изменяется в широких пределах: при наличии ванн улавливания от 2 до 30 мг/л; при их отсутствии – на порядок больше.

Для исследования кинетики окисления комплексных цианидов никеля использовали промывные СВ, содержащие от 6,0 до 9,3 мг/л.

Реакцию окисления цианидов кислородом воздуха проводили при pH 8,2; 10,5 и 11,5. Кислород воздуха в реакционную камеру подавался с помощью аспиратора. Аналогичные эксперименты по окислению цианидов проводились с одновременной подачей кислорода воздуха и 5-10%-ого раствора хлорной извести. При окислении цианидов кислородом воздуха при pH 8,2 в начале процесса концентрация цианидов резко падает до 0,5 мг/л, а затем практически не меняется. С понижением pH есть риск вытеснения цианидов воздухом из СВ. При окислении цианидов при pH = 11,5 процесс окисления происходит быстрее. Дальнейшее перемешивание сточной воды с кислородом воздуха более 30 минут не приводит к существенному изменению концентрации цианидов. Совместное окисление цианидов хлорной известью и кислородом воздуха при pH = 11,5 приводит к полному обезвреживанию цианидов в течение 1,5 минут. Процесс окисления цианидов кислородом воздуха происходит по реакции:



Образовавшиеся цианаты затем гидролизуются с образованием карбонатов и аммония:



Количество подаваемой хлорной извести зависит от pH обрабатываемой СВ: чем выше pH, тем оно ниже. При снижении pH до 6 и ниже возможно протекание реакции прямого хлорирования цианида с образованием токсичного хлорциана. Гидролиз хлорциана и цианатов может происходить различными путями в зависимости от pH, температуры, наличия ионов металлов переменной валентности, которые оказывают каталитическое воздействие на процессы окисления цианидами цианатов. Для протекания реакций окис-

ления необходим некоторый избыток активного хлора в очищаемой СВ. Направления и скорости окислительных реакций в большей степени зависят от рН среды. Стадию образования хлорциана можно избежать при поддержании рН выше 10.

Совместное окисление цианидов снижает количество хлор-ионов, вносимых в очищаемые СВ. Очищенная вода обогащается кислородом воздуха за счет аэрации при перемешивании. Уменьшается возможность образования токсичных хлорсодержащих органических веществ.

Рассмотренные процессы окисления цианидов в большинстве своем характерны как для свободных цианидов, так и для комплексных соединений, за исключением очень устойчивых комплексов, например, железа. Однако и для этих соединений механизм окисления сохраняется, с соответствующим изменением доз окислителя и времени окисления.

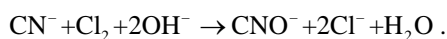
При повышении рН окисление цианидов происходит быстрее. При сильном подщелачивании СВ цианистые комплексы частично разрушаются, что способствует более эффективному окислению цианидов.

При наличии ионов Cu, Ni, Cd, Zn, Fe количество активного хлора необходимо определять экспериментально, в каждом случае отдельно.

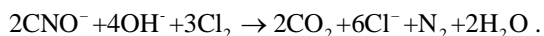
При обезвреживании циансодержащих СВ хлорсодержащими реагентами ухудшается ХПК и БПК очищенной воды. Содержание растворенного кислорода в СВ после очистки обычно не превышает 0,5-1,0 мг/л. Известно, что содержание растворенного кислорода в очищенных СВ, сбрасываемых в рыбохозяйственные водоемы, должно быть не менее 6 мг/л.

Совместное окисление цианидов хлорной известью и кислородом воздуха позволяет не только обезвредить циансодержащие СВ, уменьшить образование хлорорганических соединений, но и понизить ХПК и БПК, улучшить органолептические свойства, увеличить возможности безопасного сброса в поверхностные водоемы.

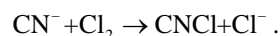
Окисление цианидов как хлорсодержащими реагентами, так и совместное окисление кислородом воздуха и хлорсодержащими реагентами нужно проводить только в щелочной среде при рН от 10,0 до 11,5:



Образующиеся цианаты можно окислить до элементарного азота и диоксида углерода:

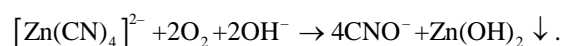
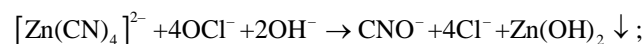


При снижении рН возможно протекание реакции прямого хлорирования:

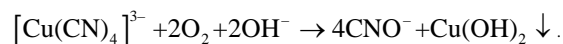
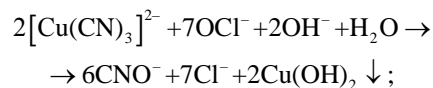


Совместное окисление цианидов снижает количество хлор-ионов, вносимых в СВ. Очищенная СВ обогащается кислородом воздуха за счет аэрации при перемешивании. Уменьшается возможность образования токсичных хлорсодержащих органических веществ с ПАВ, блескообразователями и другими органическими соединениями, содержащимися в СВ.

Окисление токсичных комплексных цианидов цинка и меди гипохлоритом и кислородом воздуха происходит по следующим реакциям:



В СВ, содержащих цианид – ионы и медь, одновременно могут присутствовать комплексные цианиды меди $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, окисление которых происходит по следующим реакциям:



Как видно из уравнений реакций, для окисления одинакового количества цианидов цинка и меди необходимо соответственно 4OCl^- , 7OCl^- и 2O_2 . Поэтому при совместном окислении кислородом воздуха и хлорсодержащими реагентами их количество можно уменьшить. При очистке сточных и природных вод существенна не столько избирательность, сколько эффективность окисления загрязняющих веществ. С точки зрения экологической безопасности процесса химической очистки, вместо таких окислителей как молекулярный хлор или гипохлориты целесообразно использовать кислород или кислород в сочетании с другими окислителями: перекисью водорода или озоном, потому что продуктами их восстановления является вода. При очистке другими окислителями сточная вода дополнительно загрязняется ионами, которые, вступая в различные химические реакции, могут образовывать как нетоксичные, так и токсичные загрязняющие вещества.

Известно, что электрон способен реагировать с кислородом воздуха, рождая цепь последовательных реакций с образованием дополнительных окислителей, таких как: O^\bullet , H_2O_2 и OH^\bullet радикалы. При этом возможны и другие маршруты реакций. Наряду с кислородом воздуха эти реагенты способны окислять

цианиды или другие загрязняющие вещества, находящиеся в СВ.

Проведенные исследования подтверждают факты окисления цианидов кислородом в открытых водоемах: СВ гальванического цеха, содержащие 9,3 мг/л цианидов, помещались в открытые накопители; затем рН воды добавлением щелочи натрия доводился до 9,5- 10,0; через 5 суток содержание цианидов снизилось и составило 4,9 мг/л.

Изменению качества воды способствуют природные процессы самоочищения и самовосстановления. Факторы загрязнения и самоочищения, самовосстановления водной среды были уравновешены до тех пор, пока масштабы антропогенного воздействия не стали сопоставимыми с природными. Неконтролируемые сбросы неочищенных и недостаточно очищенных СВ нарушили природный баланс.

Водная система подвергается самоочищению под воздействием органических веществ-восстановителей и окислителей, в первую очередь кислорода. Этот эффект усиливается под воздействием солнечного света и каталитического действия ионов металлов переменной валентности, присутствующих в воде. Под воздействием этих факторов происходят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к разрушению загрязняющих компонентов и самоочищению водоемов.

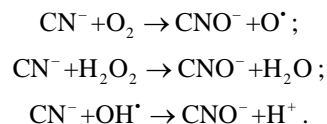
В результате совокупности физико-химических и химико-биологических процессов в водоемах осуществляется круговорот химических веществ и живых организмов. Таким образом, устанавливается некоторое стационарное состояние химических и биологических компонентов водной среды.

При реакциях окисления, особенно в щелочных средах, могут образоваться частицы типа MeO^{n+} , $MeOH^{n+}$ и другие, которые в условиях незначительных концентраций окисляемых компонентов, могут окислять СВ с образованием OH^{\bullet} радикала. Взаимодействие OH^{\bullet} радикала с загрязняющими компонентами СВ может привести к образованию вторичных радикалов, реагирующих далее с кислородом с образованием переменных радикалов.

Таким образом, можно предположить, что окисление цианидов и других органических загрязняющих веществ происходит не только за счет кислорода,

но и радикалов, которые образуются в воде под воздействием света и ионов металлов с переменной валентностью.

Реакции окисления цианидов можно описать следующими уравнениями:



Образовавшиеся цианаты в дальнейшем гидролизуются до ионов аммония и карбонатов, как было показано выше.

Таким образом, при совместном окислении цианидов кислородом воздуха и раствором известки:

- соотношение количества последней уменьшается в 40 раз, резко снижается количество хлоридов, вносимых в очищаемую СВ; мало изменяется солевой состав очищенной СВ;
- уменьшается опасность образования хлорциана и других хлорорганических соединений;
- увеличивается степень осаждения гидроксидов ТМ;
- улучшаются органолептические свойства воды за счет аэрации при перемешивании в установке аспираторного типа;
- установлено, что при окислении комплексных цианидов меди и других органических соединений, ионы меди каталитически ускоряют процесс окисления цианидов;
- совместное присутствие комплексных цианидов металлов уменьшает время окисления по сравнению с окислением простых цианидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алибеков, С.Я. Интенсификация процесса очистки сточных вод от ионов никеля / С.Я. Алибеков, В.В. Фоминых // Инженерная экология. – 2003. – № 3. – С. 55-58.
2. Патент РФ на Изобретение № 2205798 «Способ и устройство для очистки сточных вод» / С.Я. Алибеков, А.Г. Поздеев, В.В. Фоминых // БИПМ. – 2003. – № 16. – С. 429.
3. Смирнов, И.Б. Очистка сточных вод за рубежом / И.Б. Смирнов, И.Н. Щукина. – М., 1976. – 50 с.
4. Баранов, Е.А. Очистка цианосодержащих сточных вод / Е.А. Баранов, Д.Н. Смирнов, Л.Г. Злобина. – М., 1976. – 76 с.