

Р. К. Закиров, А. Я. Замалиева, Ф. Ю. Ахмадуллина

## ВТОРИЧНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

*Ключевые слова:* ультразвук, тяжелые металлы, электрохимическая коррозия, кристаллогидраты.

*Приведены результаты вторичного загрязнения сточных вод при их обработке низкочастотным ультразвуком. Установлена деструкция поверхности аппарата с диффузией металлов в обрабатываемую среду.*

*Keywords:* ultrasound, heavy metals, galvanic corrosion, crystalline hydrates.

*The results of secondary contamination of wastewater after their low-frequency ultrasound processing are presented. Destruction of the equipment surface with metals diffusion to the treated medium is determined.*

В настоящее время не вызывает сомнения, что ультразвуковая обработка водных и неводных сред сопровождается протеканием различных свободно-радикальных реакций, приводящих к разложению находящихся в них примесей [1, 2].

С другой стороны, учитывая жесткий характер ультразвукового излучения, возможно повреждение поверхности металла, в основном легированной стали, из которой выполняются ультразвуковые аппараты с последующим диффундированием тяжелых металлов в озвученную среду [3]. Поэтому представлял интерес изучить влияние низкочастотного ультразвука на изменение содержания тяжелых металлов в различных водных средах.

Объектом исследования в работе являлись концентрированные токсичные сточные воды ООО «Нэфис косметикс-КХК им. Вахитова», содержащие тяжелые металлы. Такие химически опасные стоки не могут подвергаться непосредственно биологической очистке ввиду негативного воздействия экотоксикантов на активную биомассу, осуществляющей процесс водоочистки. Они предварительно должны обезвреживаться на локальных очистных сооружениях, где могут быть использованы различные химические и физико-химические методы, включая ультразвуковую обработку.

### Экспериментальная часть

Ультразвуковая обработка стоков осуществлялась в экспериментальных мембранных кавитационных реакторах (рис. 1) в стационарных условиях при частоте ультразвука – 24 кГц до достижения проточными строго определенной температуры в интервале 50 – 70<sup>0</sup>С. При этом фиксировали продолжи-

тельность ультразвукового воздействия, а также pH среды до и после ультразвуковой обработки.

Изменение уровня загрязненности стоков тяжелыми металлами оценивалось по относительному параметру n:

$$n = \frac{c_k}{c_n},$$

где  $c_k$  и  $c_n$  – концентрации тяжелых металлов после и до ультразвукового воздействия.



**Рис. 1 – Ультразвуковая установка с частотой озвучивания 24 кГц**

Определение массовой доли тяжелых металлов осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на модификации прибора МГА-915М («Люмэкс» г. Санкт-Петербург) [4].

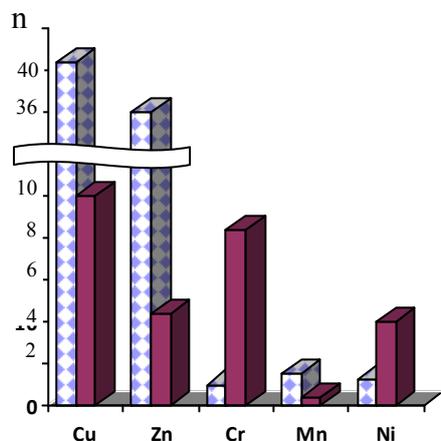
### Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволяет выявить следующие особенности влияния низкочастотного ультразвука на токсичные стоки, содержащие тяжелые металлы.

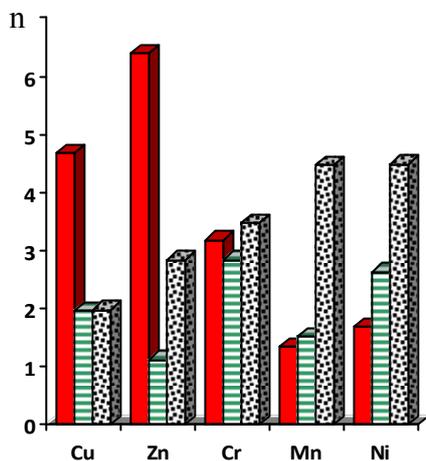
**Таблица 1 - Изменение относительного содержания тяжелых металлов в промышленных стоках после ультразвуковой обработки**

Проба	Условия УЗО		n									Примечание
	$\tau$ , мин	$T_n/T_k$ , °С	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Mn	Ni	Co	Fe	
1	14	20/50	41	28,26	следы	1,5	1	1,66	1,42	7,3	-	pH=6,0; осадка нет.
2	40	20/50	4,67	6,38	-	-	3,18	1,33	1,68	-	-	pH=3,0. Образование осадка после 2 часов отстаивания.
3	110	20/70	1,95	1,11	1	3,92	2,83	1,5	2,63	2,62	-	pH=3,0, c(ПАВ)=13,5 мг/л Образование осадка в течение 1 часа.
4	95	20/70	1,97	2,83	-	-	3,46	4,47	4,48	-	-	pH=3,0, c(ПАВ)=8,25 мг/л Образование осадка в течение 1 часа.
5	17	20/70	11,4	4,49	-	-	9,67	2,93	4,14	-	-	pH=5,0, c(ПАВ)=3,09 мг/л. Отсутствие хлопьеобразования

1. На уровень эрозии (деструкции) металлической поверхности мембранного кавитационного реактора, в основном, влияет активная реакция среды (рис. 2).



1



2

Рис. 2 – Влияние pH на концентрацию тяжелых металлов в стоке: 1) pH=5-6; 2) pH=3, пробы:

■ - 1; ■ - 2; ■ - 3; ■ - 4 ■ - 5

2. Увеличение продолжительности ультразвукового воздействия не приводит, как ожидалось, к однозначному росту концентраций всех контрольных тяжелых металлов в стоке (пробы 2,4, относящиеся к одной исходной пробе, рис. 3). Полученные результаты требуют дополнительного изучения;

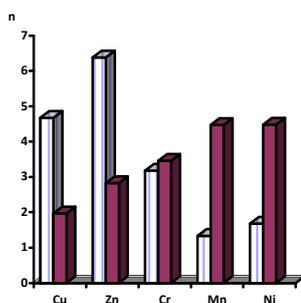


Рис. 3 – Влияние продолжительности УЗО на содержание тяжелых металлов: ■ - 40 минут, ■ - 95 минут

3. Эксперимент показал, что ультразвуковое воздействие приводит к росту концентраций только определенных металлов. Это относится к Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, что, очевидно, связано с деструкционными процессами, протекающими на поверхности материала ультразвукового реактора, с последующей диффузией металлов в среду, что подтверждают данные, приведенные в таблице 2[5].

Таблица 2 – Состав стали марки 08X18H10 (материал мембранного кавитационного реактора)

Компонент	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Ti	Cu
Содержание, %	0,8	0,8	0,2	9-11	0,02	0,035	17-19	0,5	0,3

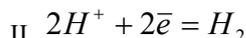
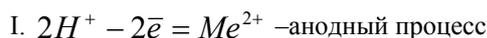
4. При озвучивании сточных вод в ряде проб наблюдали активное помутнение и образование хлопьев (осадка). Это касалось проб, имеющих pH≤3 (рис. 4).



Рис. 4 – Образование осадка в пробах при ультразвуковой обработке: 1 - до ультразвуковой обработки; 2 - после ультразвуковой обработки

Наблюдаемое явление, несомненно, связано с взаимным влиянием двух факторов: воздействием низкочастотного ультразвука и протеканием электрохимической коррозии.

При этом, в сточных водах будут протекать следующие реакции [6]:



Согласно [7], в кислых стоках тяжелые металлы образуют аквакомплексы с последующим выделением кристаллогидратов. Таким образом, при озвучивании сточных вод ООО «Нэфис косметикс – КХК им. Вахитова» с pH≤3 следует ожидать образование катионных комплексов типа  $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ ,  $[Cd(OH_2)_6]^{2+}$ ,  $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$ ,  $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ ,  $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$  с последующим выделением по мере накопления соответствующих кристаллогидратов:  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CdSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CrSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ . Этот процесс протекает только в сильно кислой среде, что характерно для проб 2, 3, 4, в которых наблюдается выделение студенистых осадков и отсутствие таковых в пробах воды 1 и 5 с pH 5-6 (Табл 1).

Таким образом, проведенные исследования, однозначно, подтверждают возможность вторичного загрязнения стоков тяжелыми металлами при воз-

действии низкочастотного ультразвука на поверхность материала ультразвуковой установки.

### Литература

1. Ахмадуллина Ф.Ю. Обогащение среды рост стимулирующими веществами при ультразвуковой обработке промышленных илов /Ф.Ю. Ахмадуллина, Закиров Р.К., Е.В Пронина, Д.Г. Победимский. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009.–№5.– С. 319-326.
2. Тазиева Л.Ш. Перспективы низкочастотного ультразвука для обеззараживания воды /Л.Ш. Тазиева, Ф.Ю. Ахмадуллина, Закиров Р.К// Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010.–№7.– С. 73-78.
3. Гончарук В.В. Использование ультразвука при очистке воды / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко. – М.: Химия и технология воды, 2008. – 58 с.
4. Методика измерений массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в пробах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией МГА-915. – М.: Льюмэкс, 2009. – 38 с.
5. Конструкционные материалы / под ред. А.Т. Туманова. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – 418 с. : ил.
6. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. - Л.: Химия, 1973. - 728 с.
7. Неорганическая химия: учеб. пособие для вузов. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.:Высшая школа, 1975. - 672 с.

---

© Р. К. Закиров - к.т.н., доц. каф. промышленной биотехнологии КНИТУ, zakrus@mail.ru; А. Я. Замалиева - магистрант КНИТУ; Ф. Ю. Ахмадуллина - ст. препод. каф. промышленной биотехнологии КНИТУ.