

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 промстоками строго определенной температуры в интервале 50 – 700С. При этом фиксировали продолжительность ультразвукового воздействия, а также pH среды до и после ультразвуковой обработки. Изменение уровня загрязненности стоков тяжелыми металлами оценивалось по относительному параметру n : $n = \frac{C_{\text{после}}}{C_{\text{до}}}$, где $C_{\text{после}}$ и $C_{\text{до}}$ – 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	т, мин	Tн/Tк, 0С	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	-	-	-	-
2	40	20/50	4,67	6,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	110	20/70	1,95	1,11	1	3,92	2,83	1,5	2,63	2,62	-	-	-	-
4	95	20/70	1,97	2,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	17	20/70	11,4	4,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1. На уровень эрозии (деструкции) металлической поверхности мембранного

кавитационного реактора, в основном, влияет активная реакция среды (рис. 2). 2 4 6 8 10 п 40 36 1 п 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: - 40минут, - 95минут

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

4. При озвучивании сточных вод в ряде проб наблюдали активное помутнение и образование хлопьев (осадка). Это касалось проб, имеющих $pH \leq 3$ (рис. 4). 1 2

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]: I. – анодный процесс II. – катодный процесс

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 $pH \leq 3$ 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 воздействии низкочастотного ультразвука на поверхность материала ультразвуковой установки.