

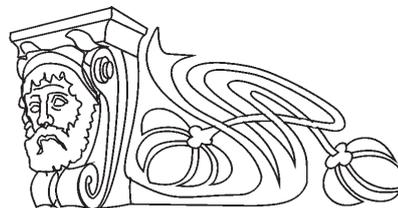


УДК 628.168.4

МОДЕРНИЗАЦИЯ СПОСОБА ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ПЕРЕРАБОТКУ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

А. Г. Демахин¹, С. В. Акчурин², Н. Н. Кузнецов¹,
А. Ю. Палагин¹, С. Н. Курсков¹

¹ФБУ «ГосНИИЭНП», Саратов
²ООО НИТЦ «Экохим», Саратов
E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В статье представлен модернизированный способ очистки питьевой воды от мышьяка, основанный на процессах осаждения, с использованием в качестве осадителя соединений железа (III). Предложен вариант переработки осадителя с токсикантом с выделением мышьяка в форме малорастворимого соединения (As_2S_3) и получением новой порции соединений железа (III), используемой на новом цикле очистки воды.

Ключевые слова: очистка питьевой воды, соединения железа (III), соединения мышьяка, переработка осадителя.

Modernization of the Purification Process of Drinking Water from Arsenic Compounds, Including the Processing Generated of Toxic Waste

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, N. N. Kuznetsov,
A. Y. Palagin, S. N. Kurskov

The article provides an improved method for the purification of drinking water from arsenic-based deposition processes, using as precipitating iron compounds (III). An option of processing with the precipitating agent with toxicant release of arsenic in the form of sparingly soluble compounds (As_2S_3) and receiving a new portion of iron compounds (III), used in the next cycle of water purification.

Key words: purification of drinking water, iron (III) compounds, arsenic compounds, recycling precipitant.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-36-40

Введение

Вода является уникальным веществом в поддержании жизни человека, который на 80% состоит из нее. Жизнь есть только там – где есть вода. Качество питьевой воды является основным критерием здоровья населения. Одним из широко распространенных загрязнителей воды является мышьяк.

Высокое содержание мышьяка в поверхностных и подземных водах представляет глобальную проблему в современном мире. Сотни миллионов людей в таких странах, как Аргентина, Австралия, Бангладеш, Чили, Китай, Венгрия, Вьетнам, Индия, Мексика, Перу, Таиланд, Корея и др. ежедневно вынуждены употреблять воду с концентрациями мышьяка, в десятки раз превышающими установленные стандартом Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) – 10 мкг/л [1].

Предельная суточная доза мышьяка, установленная ВОЗ, составляет 0,05 мг на 1 кг массы тела. Употребление продуктов и воды, содержащей этот токсикант, служит причиной расстройств нервной и сердечно-сосудистой системы, возникновения бородавчатого кератоза ладоней и подошв, развития рака кожи, легких, мочевого пузыря и почек [2, 3].

На сегодняшний день в мире разработано большое количество способов, позволяющих снижать концентрацию мышьяка в питьевых источниках до установленных нормативов, к ним относятся: ионный обмен, сорбция на активированном оксиде алюминия или оксигидроксида железа, нанофильтрация, обратный осмос, осаждение /коагуляция/ фильтрация и их различные модификации и др. [4–6]. По каждому направлению идет постоянное совершенствование существующих технологических решений, приводящее к улучшению экономических показателей процессов.

Кратко, основываясь на работах ведущих мировых центров по очистке воды, можно резюмировать, что лучшей из известных промышленных технологий является та, где осуществляется удаление мышьяка коагуляцией с солями железа (III), с последующей фильтрацией [7, 8].

В основе технологии лежат процессы сорбции и соосаждения присутствующих в очищаемой воде соединений мышьяка на имеющей высоко развитую поверхность гидроксиде железа (III), образуемому в результате гидролиза соответствующей соли. Процесс хорошо адаптирован к водам различного состава и позволяет осуществлять очистку до уровня ПДК. В то же время метод имеет серьезные недостатки, наносящие существенный экологический ущерб окружающей среде:

– значительные объемы воды с токсикантами, которые образуются при обратной промывке фильтров;



– отсутствие каких-либо технических решений, направленных на сбор токсикантов с их последующей утилизацией. Продукт соосаждения ($\text{Me}(\text{OH})_3$) вместе с токсикантом выбрасывается в окружающую среду, где под действием осадков мышьяк вновь вымывается и поступает в грунтовые воды.

Кроме того, способ имеет ограничения по количеству выводимых соединений мышьяка, что связано с возможностью введения в воду растворимых соединений железа (хлориды, сульфаты, нитраты) только в определенных пределах, обусловленных поддержанием необходимых санитарно-эпидемиологических нормативов по анионам Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Настоящая работа посвящена определенной модернизации промышленного способа очистки воды от соединений мышьяка, в частности, путем решения вопроса по разделению осадка гидроксида железа (III) с токсикантом на составные части с выведением токсиканта в форме мало-растворимых соединений и направлением соединений железа (III) на новый цикл очистки воды.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реактивы: железо треххлористое 6-водное, марки «ч» (ГОСТ 4147-74), гидроксид натрия, марки «чда» (ГОСТ 4328-77), соляная кислота, марки «хч» (ГОСТ 3118-77), гипохлорит натрия (содержание активного хлора 6–14%) «Sigma-Aldrich», натрий сернистый 9-водный, марки «чда» (ГОСТ 2053-77).

Модельные растворы As (III) различной концентрации, приготовленные из раствора арсенита натрия ($\text{C}_{\text{As3}^+} = 100 \text{ мг/л}$), помещали в стеклянный стакан объемом 1 л, вносили заданные количества 10%-го раствора хлорида железа (III) и 5%-го раствора гидроксида натрия, в ряде экспериментов в систему также вводился окислитель – гипохлорит натрия. Щелочь вводилась в количестве, достаточном для поддержания в системе определенной величины pH, контролируемой с помощью pH-метра pH410. Перемешивание реакционной смеси проводили на магнитной мешалке при температуре окружающей среды $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–10 мин. Затем из образовавшейся системы отбирались пробы для проведения анализов на содержание соединений мышьяка. Пробы сначала фильтровались через бумажный фильтр «Синяя лента», а затем через микрофильтрационную мембрану типа МФФК-Г с размером пор 0,15 мкм.

Анализ проб фильтрата на содержание As(III) проводился методом циклической вольтамперометрии на анализаторе ПАН-As, а на содержание соединений As(III) и As(V) – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре VG PQ ExCell «Termo Elemental».

Результаты и их обсуждение

В основе способа очистки воды от соединений мышьяка коагуляцией с солями железа (III) лежит следующая схема (рис. 1).

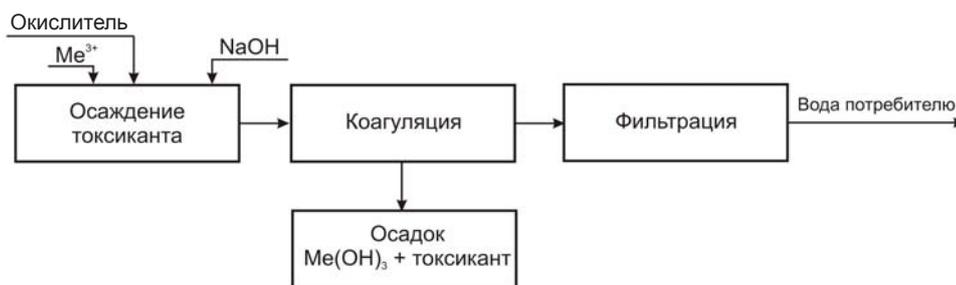


Рис. 1. Схема очистки воды от соединений мышьяка коагуляцией солями железа (III)

На первой стадии процесса очистки в очищаемую воду сначала вносят определенное количество окислителя (как правило, гипохлорита натрия или диоксида марганца) с целью окисления менее сорбирующегося на гидроксиде железа (III) арсенит-аниона до арсената. Далее в систему вводится раствор какой-либо соли железа (III) (хлорид, сульфат). Осаждение проводится в интервале pH 6–8,5, охватывая все значения водородного показателя используемых

источников водозабора. Формирование от мелких до крупных хлопьев гидроксида металла (III) проводится в условиях механического перемешивания в течение 20–30 мин.

Как указывалось ранее, одной из целей проводимого исследования являлась модернизация рассматриваемого способа очистки воды, в частности, в вопросе переработки осадителя ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с токсикантом с возвращением очищенного раствора осадителя в новый цикл очистки воды.



Для решения этой задачи была сформирована серия водных растворов с концентрациями As^{3+} и As^{5+} от 500 до 2500 мкг/л.

Выведение токсиканта проводилось как в виде $As(III)$, так и $As(V)$. При отработке первой

серии растворов количество осадителя формировалось таким образом, чтобы масса образующегося $Fe(OH)_3$ составляла 0,04 – 0,1 мас. % (0,4 – 1 г на литр очищаемой воды). Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значение концентраций соединений мышьяка (III) в воде до и после очистки

Количество осадителя, %	$C_{As^{3+}}$ до очистки, мкг/л	500	1000	1500	2000	2500
0,04	$C_{As^{3+}}$ после очистки, мкг/л	12,1±0,4	14,4±0,5	17,5±0,6	23,7±0,9	31,2±1,1
0,05		3,1±0,2	4,4±0,2	5,7±0,5	8,7±0,4	9,6±0,3
0,10		2,5±0,1	3,9±0,2	4,4±0,3	7,8±0,2	8,1±0,4

Таблица 2

Значение концентраций соединений мышьяка (V) в воде до и после очистки

Количество осадителя, %	$C_{As^{5+}}$ до очистки, мкг/л	500	1000	1500	2000	2500
0,04	$C_{As^{5+}}$ после очистки, мкг/л	11,8±0,5	13,4±0,5	16,2±0,5	21,7±0,8	31,9±1,1
0,05		3,1±0,2	4,5±0,2	5,1±0,3	9,0±0,5	9,7±0,3
0,10		2,8±0,2	3,7±0,2	4,2±0,3	7,6±0,3	8,5±0,5

В результате проведенных исследований было установлено, что независимо от степени окисления мышьяка в соединениях для заданной области концентраций мышьяка применение в качестве осадителя токсиканта солей железа (III) в концентрациях $\geq 0,05\%$ (в пересчете на $Fe(OH)_3$) позволяет достигать степени очистки воды до уровня ПДК. В то же время, как видно из табл. 1 и 2, концентрации гидроксида железа на уровне 0,04% оказывается недостаточно для удаления токсиканта до установленных нормативов.

Немаловажным обстоятельством является то, что при подщелачивании очищаемой воды одновременно с осаждением осадителя происходит перевод большинства соединений тяжелых металлов в оксиды или гидроксиды, которые наряду с соединениями мышьяка, соосаждаются на гидроксиде железа (III), чем достигается эффективная очистка воды и от этих токсикантов. В табл. 3 приведены результаты степени очистки модельных растворов, содержащих соединения тяжелых металлов.

Таблица 3

Значение концентраций различных токсикантов в модельном растворе и водопроводной воде до и после очистки

Образцы	Концентрация ионов, мкг/л				
	Pb^{2+}	Al^{3+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}
Модельный раствор	124,4	2216	4,45	114,2	1211
Модельный раствор после очистки	0,11	13,35	0,05	3,41	1,49
Водопроводная вода	0,08	101,4	0,01	3,0	3,35
Водопроводная вода после очистки	0,06	6,54	0,01	2,22	0,87

На следующем этапе образующийся осадок $Fe(OH)_3$ с токсикантом коагулируют в осветлителях и затем отделяют от очищенной воды. Процесс коагуляции осадка происходит кинетически достаточно быстро – через 3–4 ч удается достигать практически полного раз-

деления гетерогенной системы. В то же время на установках небольшой производительности для ускорения процесса осаждения гидроксида железа (III) могут вводиться коагулянты, например, полиакриламид в количестве 0,01–0,5 мг/л [9].



Формируемый осадок, содержащий осадитель и смесь различных токсикантов, выводится из осветлителей и направляется на захоронение. Такое бесконтрольное размещение шлама приводит к загрязнению поверхностных вод и катастрофическим проблемам в окружающей среде.

Именно поэтому необходимо уделить особое внимание указанной проблеме, разработав, с одной стороны, способ перевода токсикантов в малорастворимую форму, а с другой – реализовав принцип замкнутого цикла по осадителю. Идеология подхода заключается в следующем:

– осадок гидроксида железа (III) с токсикантом переносят в реактор и к нему добавляют раствор кислоты, которая образует соль-осадитель (соляная или серная) до формирования гомогенной системы, имеющей значение pH, равное $\approx 1,5-2,0$;

– в полученный раствор вносится источник сульфид-ионов (сероводород), переводящий катионы мышьяка в малорастворимые сульфиды (As_2S_n);

– после формирования осадок отделяется на фильтре, а фильтрат, представляющий собой соль-осадитель – хлорид или сульфат желе-

за (III), направляется на осуществление процесса осаждения токсиканта в новом цикле очистки, чем реализуется замкнутый цикл по осадителю.

В рамках новой предложенной схемы ни токсикант, ни гидроксид железа не выбрасываются в окружающую среду. Получаемые сульфиды мышьяка далее направляются либо на централизованную переработку в продукты народно-хозяйственного назначения (биоцидные краски, строительные материалы, антикоррозионные добавки и др.), либо на захоронение в качестве отхода 3-го класса опасности. Гидроксид железа (III) перерабатывается в новую порцию осадителя.

Третий этап очистки – фильтрация – проводится по общепринятой схеме с применением фильтрующих материалов широкого спектра (песчано-гравийные, сорбенты различного состава и т.п.).

Вся совокупность рассмотренного материала позволяет дополнить стандартную схему процесса очистки воды от мышьяка предложенными новыми решениями, которые позволяют улучшить экологические параметры при работе типовых промышленных установок.

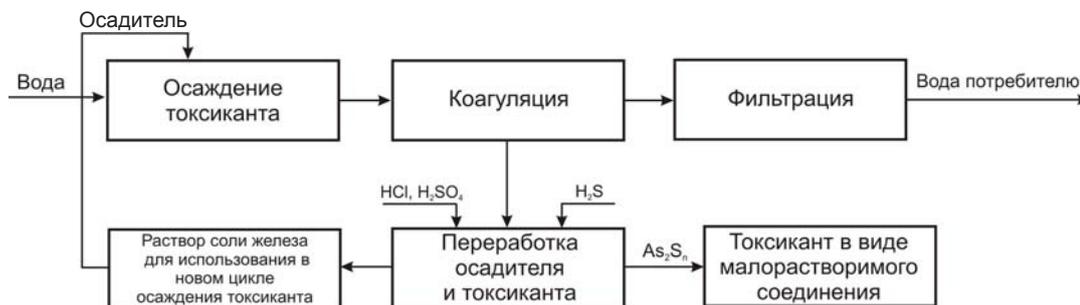


Рис. 2. Оптимизированная схема процесса очистки воды от соединений мышьяка

Выводы

1. Предложен вариант переработки осадителя ($Fe(OH)_3$) с токсикантом с выделением мышьяка в форме малорастворимого соединения (As_2S_n) и получением новой порции соединений железа (III).

2. Предложена оптимизированная схема процесса очистки воды от соединений мышьяка.

Список литературы

1. World Health Organization (WHO) : Arsenic in drinking water, Fact sheet No 210 (2001). URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/print.html> (дата обращения: 10.04.2015).
2. Mazumder Dng, Haque R., Ghosh N., Santra A., Chakraborty D., Smith Ah. Arsenic levels in drinking

- water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India // Intern. J. Epidemiol. 1998. № 27. P. 871–877.
3. Smith Ah., Goycolea M., Haque R., Biggs Ml. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water // Amer. J. Epidemiol. 1998. Vol. 147, № 7. P. 660–669.
4. EPA : Technologies and coast for removal of arsenic from drinking water. Intern. Consultants. Inc. Malcolm Pirnie, Inc., The Cadmus Group. Inc.. Under Contract with the USEPA. No. 68-C6-0039. EPA 815-R00-028. 2000.
5. Мицкевич Д. Е., Солдатов В. С., Сокол В. П., Мазоль О. Л. Железосодержащий волокнистый сорбент для очистки питьевой воды от арсенит- и арсенатионов // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 4. С. 21–29.
6. Dimitrovski D. V., Bozinovski Z. Lj., Lisichkov K. T., Kuvandziev S. V. Arsenic removal through coagulation



and flocculation from contaminated water in Macedonia // *Zastita Materijala*. 2012. Vol. 53. P. 57–61.

7. *Hering J. G., Chen P. J., Wilkie J. A., Elimelech M.* Arsenic removal from drinking water during coagulation // *J. Environ. Eng.* 1997. Vol. 8. P. 800–807.
8. *Wickramasinghe S. R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Ka-*

rim M. N. Arsenic removal by coagulation and filtration : comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh // *Desalination*. 2004. Vol. 169. P. 224–231.

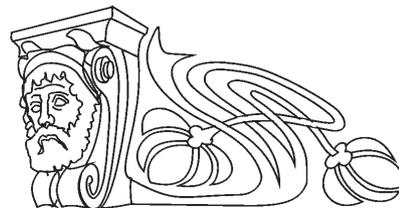
9. *Вейцер Ю. И., Минц Д. М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М. : Стройиздат, 1984. 201 с.

УДК 543.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА, РТУТИ, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПОЧВЕ И ВЕНТВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ААС

А. Л. Лобачев, Е. А. Якунина, А. А. Редькин, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская

Самарский государственный университет
E-mail: lobachev@samsu.ru



Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определено содержание подвижных форм меди, никеля и цинка и валовое содержание ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в жилой зоне г. Самары, и меди в вентвыбросах. Для почв оценен вклад стадии пробоподготовки в общую погрешность аналитического определения. Для обеспечения правильности определения содержания меди в вентвыбросах рассчитан поправочный коэффициент, учитывающий наличие систематической погрешности. **Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия, неорганические загрязнители, содержание, почва, вентвыбросы.

Determination of the Contents of Arsenic, Mercury, Copper, Nickel and Zinc in the Soil and Ventilating Emissions by Method of Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

A. L. Lobachev, E. A. Yakunina, A. A. Redkin,
I. V. Lobacheva, E. V. Revinskaya

The method of atomic absorbing spectrometry (AAS) determined the content of mobile forms of copper, nickel and zinc, and total content of mercury and arsenic in the soil samples selected in a residential zone Samara, and copper in the ventilating emissions. For soils the sample preparation stage contribution to the general error of analytical definition is estimated. For ensuring correctness definition of the content of copper in the ventilating emissions the correction coefficient considering existence of a systematic mistake is calculated.

Key words: atomic absorbing spectrometry, inorganic contaminants, content, soil, ventilating emissions.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-40-43

Введение

Современное оборудование для ААС позволяет решать такие задачи экоаналитического контроля, как определение содержания неорганических загрязнителей в водах различного происхождения, почвах, вентвыбросах и т.д. Наилучшие результаты получаются при работе

с пробами воды. Особенностью работы с почвами является сложная процедура их подготовки к анализу. Обычно минерализация проводится во фторопластовых стаканах в течение 3–4 ч с использованием смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при программировании температуры в автоклаве от 160 °С до 200 °С, что зачастую приводит к частичной потере аналитов. Аналогичная картина наблюдается при определении содержания металлов в вентвыбросах. Нужный объем газообразной пробы прокачивается через обеззоленные бумажные фильтры, после чего следует длительная процедура их озонения.

В настоящей работе для оценки правильности проведения аналитического измерения по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 рассчитана величина вклада стадии пробоподготовки в общую погрешность методики выполнения измерения при определении содержания подвижных форм меди, никеля и цинка, а также валового содержания ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в черте г. Самары, и меди в вентвыбросах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали *реактивы*: азотную кислоту (ГОСТ 11125-84), аммиак водный (ГОСТ 9-92), кислоту соляную (ГОСТ 3118-77), воду бидистиллированную (ГОСТ 6709-72), перекись водорода (ГОСТ 177-88), уксусную кислоту (ГОСТ 19814-74), натрия боргидрид NaBH_4 (ТУ-6-02-656), натрия гидроксид (ГОСТ 4328-77), ГСО с аттестованным содержанием меди, никеля, свинца, цинка, мышьяка, ртути. *Газы*: ацетилен (ГОСТ 5457-75), аргон газообразный высший сорт (ГОСТ 9293-74), азот (ГОСТ 9293-74).