

Н.А. Бабак, О.А. Капустина

(Петербургский государственный университет путей сообщения;
e-mail: babak.ru@inbox.ru)

ТЕХНОЛОГИИ ЛОКАЛИЗАЦИИ НЕГАТИВНОГО ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Проведён анализ технологий очистки биосферы от тяжёлых металлов. Приведены результаты экспериментальных исследований в области поглощения ионов железа и марганца термообработанным пенобетоном.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, реагенты для очистки биосферы.

N.A. Babak, O.A. Kapustina

THE TECHNOLOGIES OF LOCALIZATION THE NEGATIVE ANTHROPOGENIC IMPACT ON THE ENVIRONMENT

Analysis of technologies of treatment of the biosphere from heavy metals. Considered the results of the experimental research work in the field of absorption the thermoprocessed foam concrete the ions of iron and manganese.

Key words: heavy metals, reagents for the treatment of biosphere.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 24 марта 2014 г.

Развитие цивилизации и научно-технический прогресс невозможно представить без активного природопользования, однако это приводит к глобальным масштабам загрязнения окружающей природной среды. На сегодняшний день фоновое содержание загрязняющих веществ во всех компонентах биосферы в несколько раз превышает нормативные значения.

Многие крупные предприятия столкнулись с проблемой очистки сточных вод не только от результатов своей деятельности, но и от уже имеющихся фоновых концентраций. Однако, несмотря на то, что предприятия очищают воду, которую используют, концентрация загрязняющих веществ при сбросе по-прежнему остается выше предельно-допустимого значения.

Мониторинг в Красногвардейском районе Санкт-Петербурга (Индустриальный пр., промплощадка) показал, что в ливневых сточных водах предприятия концентрация железа общего в контрольном колодце колеблется в широком диапазоне, превышая ПДК в 5-220 раз; концентрация марганца превышает ПДК в 1,2-52 раза.

В связи с этим одной из наиболее важных проблем является вопрос локализации тяжёлых металлов в окружающей среде, в том числе от железа и марганца. Именно поэтому необходимо искать новые методы и технологии снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Тяжёлые металлы относятся к загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех геологических средах.

Железо и марганец, которые содержатся в воде в концентрациях, превышающих ПДК (для питьевой воды в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01 – это 0,3 мг/л и 0,1 мг/л соответственно), негативно влияют не только на водопроводные коммуникации, но и на здоровье человека. Для подземных вод большинства регионов страны характерно превышение этих нормативов в разы и даже десятки раз.

По статистическим данным, концентрация железа в подземных грунтовых водах находится в пределах от 0,5 до 50 мг/л. Наиболее часто эта величина изменяется в диапазоне 3-5 мг/л в зависимости от географического местоположения и глубины источника. Начиная с концентрации 1,0-1,5 мг/л вода имеет неприятный металлический привкус.

Известно, что многие предприятия, несмотря на то, что они не ведут производственной или иной деятельности, которая могла бы способствовать превышению показателей по тяжёлым металлам, после отбора проб воды службой Экологического мониторинга ГУП "Водоканал Санкт-Петербурга" обнаруживают залповые или сверхнормативные сбросы в протоколах анализов. Чаще всего превышения обнаруживают по железу и марганцу. Причиной столь высоких показателей может являться высокое содержание этих элементов в почве, а как следствие – в грунтовых и дренажных водах.

Наличие тех или иных загрязняющих веществ в почве обусловлено, прежде всего, подстилающими породами. Так на территории Санкт-Петербурга и Ленинградской области распространены нижнекембрийские синие глины, в которых обычно присутствуют гидрослюды, глауконит, хлорит и гидрохлорит, монтмориллонит, пирит и др. [1]. Химический состав минералов приведён в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав минералов подстилающих пород

Минерал	Химический состав
Гидрослюды	$K_x(Al, Mg, Fe)_{2-3} \cdot [Si_{4-x}Al_xO_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, где x 0,5, n 1,5
Глауконит	$(K, Na, CaO)(Fe^{3+}, Mg, Fe^{2+}, Al)_2 [(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2 \cdot H_2O$
Хлорит	$(Mg, Fe^{2+})_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2 \cdot 3(Mg, Fe^{2+})(OH)_2$
Монтмориллонит	$m \{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2\} \cdot p \{Al, Fe^{3+}\}_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$
Пирит	FeS_2

В подстилающих породах Санкт-Петербурга в больших количествах содержатся ионы различных тяжёлых металлов. Если учесть воздействие кислотных осадков на почвы, то это способствует вымыванию свободных форм тяжёлых металлов из пород.

Современные технологии очистки сточных вод предлагают решения по удалению железа и марганца из сточных вод, однако, данные очистные сооружения многоступенчаты и дорогостоящи.

Как правило, соединения, содержащие марганец, находятся в воде вместе с растворенным железом Fe^{+2} . Марганец, находящийся в воде в растворенном состоянии, удаляется вместе с железом. Таким образом, очистка воды от железа приводит к снижению концентрации марганца. Но нужно учитывать, что, по сравнению с железом, марганец окисляется медленнее и требует большего количества кислорода.

На реакцию окисления влияют температура, величина водородного показателя (рН) и концентрация растворенного кислорода.

Методы очистки воды от соединений железа и марганца можно разделить на реагентные и безреагентные. Реагентные методы связаны с применением хлора, озона, перманганата калия, извести, коагулянтов и т.п., которые добавляются непосредственно в воду. Безреагентные методы подразумевают на первом этапе аэрирование воды, а затем фильтрование её через зернистую загрузку. Главной целью обоих методов является окисление ионов примеси, чтобы перевести их в нерастворимое состояние, а затем уже удалить из воды механическим способом (отстаиванием либо фильтрацией).

На сегодняшний день существуют и активно применяются такие методы очистки воды как:

- окислительное обезжелезивание;
- аэрация;
- осаждение коллоидного железа традиционным промышленным способом – за счёт добавления коагулянтов, а затем фильтрования воды через песчаные или антрацитовые фильтры;

• каталитическое окисление с последующей фильтрацией. Данный метод является наиболее распространенным за счёт компактности установок и их высокой производительности. Однако эффективность очистки зависит от сорбента, исходных качеств воды, а также материала изготовления самого резервуара (стекловолокно или нержавеющей сталь). В качестве сорбента применяют каталитические засыпки как на основе природных минералов (доломит, цеолит, глауконит), так и на основе искусственных (синтетический цеолит). Каждый из материалов имеет свои достоинства и недостатки, связанные со скоростью окисления, склонностью к истиранию, диапазоном рабочих температур и рабочих значений рН, стоимостью. Однако существенным недостатком данного метода является необходимость дальнейшей регенерации сорбента путем его промывки, что ставит вопрос о дальнейшей утилизации отработанного раствора;

- ионообменный метод;
- мембранные методы;
- биологическое обезжелезивание – метод, подразумевающий использование в целях очистки воды железобактерии, которые окисляют двухвалентное растворенное железо до трехвалентного, а затем удаление коллоидов и бактериальных пленок в отстойниках и на фильтрах. Данный метод эффективен при концентрациях железа свыше 40 мг/л;

- электромагнитное поле – метод, предложенный А.А. Матвиевским [2].

Что касается методов деманганизации воды, то они достаточно сложные и многоступенчаты. К ним относятся:

- глубокая аэрация с последующим фильтрованием;
- деманганизация перманганатом калия;
- каталитическое окисление марганца;
- фильтрование через модифицированную загрузку;
- введение реагентов-окислителей;
- удаление марганца методом ионного обмена.

Таким образом, можно сделать вывод, что методы очистки воды от железа и марганца схожи по своим механизмам. Их эффективность зависит от исходной концентрации железа и марганца, а также концентрации иных примесей, значений pH, технических характеристик обезжелезивающих и деманганизационных устройств (в частности фильтров), их стоимости, дизайна, фильтрующей загрузки и иных факторов.

В настоящее время сорбционные методы очистки наиболее эффективны. В табл. 2 приведены распространенные промышленные сорбенты, наиболее широко применяемые для удаления *ионов тяжёлых металлов (ИТМ)* из сточных вод [3].

Таблица 2

Виды промышленных сорбентов

Название материала	Происхождение	Ёмкость по ИТМ
Карбоксильные катиообменники	Искусственный сорбент	0,5 ... 5,7 ммоль/г (все катионы)
Сорбенты на основе цеолитов	Искусственный сорбент на основе природных минералов	1,24 ... 4,2 мг/г (сорбция меди, железа, хрома)
Сорбент на основе торфа	Природный сорбент	1,24 ... 4,2 мг/г (сорбция меди, железа, хрома)
Алюмосиликатный адсорбент	Искусственный сорбент на основе природных минералов	0,4 мг/г (сорбция свинца)
Туф	Природный сорбент	1 мг/г (сорбция железа)
Вермулит	Природный сорбент	1,13 ... 1,43 мг/г (сорбция марганца и железа)
Сорбент на основе осадка природных вод	Искусственный сорбент на основе промышленных отходов	1,5 ... 2,0 мг/г (сорбция железа)

Одним из новых сорбционных материалов, обеспечивающих более эффективную очистку природных и сточных вод, по сравнению с традиционными инертными и сорбционными фильтрующими загрузками, является производимый ООО "Минерал" активированный алюмосиликатный сорбент (торговая марка "Глинт") [4].

Однако стоимость существующих сорбентов достаточно высока. Известно, что стоимость фильтрационно-сорбционной очистки на 40 % зависит от стоимости загрузки в фильтре. В связи с этим на основании исследований, проведенных в Петербургском государственном университете путей сообще-

ния, было предложено использовать в качестве сорбента отход пенобетона, который по своим сорбционным свойствам сопоставим с применяемыми промышленно выпускаемыми фильтрующе-сорбирующими материалами [3].

Известными путями увеличения ёмкости сорбентов являются: прокаливание сорбента, нагрев, активация поверхности ускоренными электронами [5]. На основании этого мы предлагаем использовать в качестве сорбента бой автоклавного пенобетона, обработанного при 200 °С.

Ряд исследований в области геоэкозащитных технологий, проведенных в Петербургском государственном университете путей сообщения, доказывает, что продукты разрушения бетона, а также отходы производства пенобетона эффективно работают в отношении таких тяжёлых металлов, как медь, кадмий, железо, марганец, никель, хром [6, 7].

В табл. 3 представлены данные статической ёмкости различных сорбентов на примере поглощения марганца.

Таблица 3

**Статическая ёмкость силикатсодержащих материалов
на примере поглощения марганца**

Название материала	Статическая ёмкость, мг/г
Пенобетон D500	2,3
Бой бетона	1,1
Термообработанный пенобетон	2,86

Кроме того, нами были проведены следующие исследования. Был произведен отбор проб сточной воды из ливневой канализации с территории промышленной площадки в Красногвардейском районе Санкт-Петербурга (Индустриальный пр.) по ГОСТ Р 51592-2000.

Исходная и конечная концентрации железа и марганца в сточной воде были определены по методике ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии. Конечная концентрация данных загрязняющих веществ определялась в воде, которая контактировала в течение 2 часов с выбранными сорбентами. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты извлечения железа и марганца из сточной воды
различными сорбентами**

Определяемый компонент	Средний результат параллельных определений исходной воды, мг/дм ³	Средний результат параллельных определений воды после очистки термообработанным пенобетоном, мг/дм ³	Средний результат параллельных определений воды после очистки сорбентом "Глинт", мг/дм ³	Нормативы (ПДК), не более
Железо общее	7,26629	0,02434	0,15904	0,3
Марганец	0,70931	0,00038	0,03650	0,1

На рис. 1 представлена остаточная концентрация ионов железа и марганца после поглощения их из сточных вод термообработанным пенобетоном и сорбентом "Глинт".

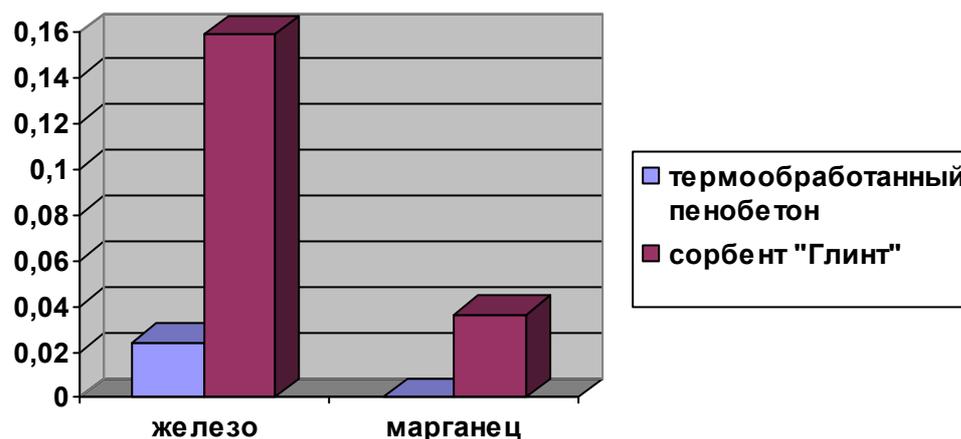


Рис. 1. Остаточная концентрация ионов тяжёлых металлов в сточной воде после поглощения их сорбентами, мг/л

Таким образом, на практике доказано, что поглощение из сточных вод железа и марганца боем термообработанного пенобетона гораздо эффективнее, по сравнению с промышленно применяемым алюмосиликатным сорбентом "Глинт".

Кроме того, в Петербургском государственном университете путей сообщения были проведены исследования, посвященные геоэкозащитным свойствам бетона, а именно его способности сорбировать ионы тяжёлых металлов (железо, медь, кадмий) из почв. Эти исследования показали, что степень удаления загрязняющих веществ из почвы зависит от крупности фракций бетона и от времени его "работы". Диапазон эффективности очистки составил 82 %-98 % [3].

Полученный положительный опыт удаления тяжёлых металлов из сточных вод термообработанным пенобетоном позволяет предполагать его лучшие поглощающие свойства, по сравнению с обычным бетоном, и в случае удаления ионов тяжёлых металлов из почв.

Таким образом, термообработанный пенобетон может считаться универсальным реагентом для иммобилизации тяжёлых металлов из биосферы и применяться для очистки не только сточных вод, но и почв.

Кроме того, преимуществами термообработанного пенобетона является не только его высокая сорбционная способность, дешевизна, но и пригодность к дальнейшей утилизации в качестве отощителя в строительной керамике [8], что обеспечивает безотходность производственного процесса.

Литература

1. **Инженерно-геологическая** и геоэкологическая оценка нижекембрийских синих глин Санкт-Петербургского региона, С.-Пб., 1997. http://metodi4ka.com/wp-content/uploads/2011/05/geografija_1.pdf.
2. **Матвиевский А.А., Овчинников В.Г.** ОАО "МАКСМИР" // Новости теплоснабжения. № 7. 2005. <http://www.ntsni.ru>.
3. **Сватовская Л.Б., Шершинева М.В., Сычева А.М., Макарова Е.И.** Инженерно-химические и естественно-научные основы охраны окружающей среды: учеб. пос. С.-Пб.: ПГУПС, 2009. 24 с.
4. **Активированный** алюмосиликатный сорбент "Глинт" – сорбент нового поколения // Инженерные Системы "АВОК Северо-Запад", 2008. <http://www.i-tenders.ru/index.php?viewarticle=1540>.
5. **Шершинева М.В.** Промышленные и природные твердые отходы с геозащитным резервом // Новые исследования в материаловедении и экологии: сборник научных трудов. Вып. 7. С.-Пб.: ПГУПС, 2007. С. 10-13
6. **Бабак Н.А.** Минимизация негативного воздействия на окружающую среду строительной деятельности и ЖКХ системой превентивных методов: дисс. ... д-ра техн. наук. С.-Пб, 2011
7. **Бабак Н.А. Масленникова Л.Л., Славина А.М.** Геоэкологический резерв технологий, материалов и конструкций в строительстве при использовании промышленных минеральных отходов. С.-Пб: ПГУПС, 2011. – 86 с.
8. **Сватовская Л.Б., Масленникова Л.Л., Бабак Н.А., Капустина О.А.** Патент РФ № 2416585 "Керамическая масса". № 2009143284/03. Заявл. 23.11.2009; опублик. 20.04.2011; Бюл. №11.