

УДК 504.064

О. А. КапустинаПетербургский государственный университет путей сообщения
Императора Александра I**ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПЕНОБЕТОНА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Разрабатывается способ очистки водных объектов и почв от ионов тяжелых металлов с помощью термообработанного пенобетона. Предполагается использование этого поглотителя в том числе для очистки сточных вод, при этом не только в проектируемых очистных сооружениях, но и в уже построенных. Приведены результаты экспериментальных исследований в области поглощения ионов тяжелых металлов термообработанным пенобетоном. Исследования показали эффективность очистки, а также более высокую емкость поглощения ионов тяжелых металлов данным материалом по сравнению с применяемыми сорбентами.

очистка водных объектов и почв, тяжелые металлы, реагенты для иммобилизации тяжелых металлов.

Введение

Проблема очистки водных объектов и почв от ионов тяжелых металлов, привносимых туда в результате строительной, железнодорожной и иной хозяйственной деятельности, была и остается актуальной.

К глобальному загрязнению окружающей среды приводит и научно-технический прогресс, который невозможно представить без активного природопользования. В сточной воде объектов строительной и иной хозяйственной деятельности содержатся ионы тяжелых металлов, чаще всего – железа, меди, марганца, свинца и цинка.

Многие крупные предприятия столкнулись с проблемой очистки сточных вод, загрязненных в результате не только своей деятельности, но и попадания фоновых поллютантов, концентрации которых зачастую в несколько раз превышают нормативные значения. В результате несмотря на очистку концентрация загрязняющих веществ при сбросе по-прежнему остается выше предельно допустимого значения (ПДК).

На основании мониторинга в Красногвардейском районе Санкт-Петербурга (Индустриальный пр., промплощадка) в ливневых сточных водах предприятия концентрация железа общего в контрольном колодце колеблется в диапазоне 1,7–68 мг/л (при нормативе 0,3 мг/л), что превышает ПДК в 5,7–226,7 раз; марганца – 0,12–5,2 мг/л (при нормативе 0,1 мг/л), что превышает ПДК в 1,2–52 раза.

В связи с этим одной из наиболее важных проблем остается очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ), в том числе железа и марганца, которые попадают в сточные воды и за счет вымывания из почв.

Наличие 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 гидрослюда, глауконит, хлорит и гидрохлорит, монтмориллонит, пирит и др. [1, 2]. Химический состав минералов приведен в табл. 1.

То есть в подстилающих породах Санкт-Петербурга в больших количествах содержатся

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

ся ИТМ. В нашем регионе воздействие кислотных осадков на почвы способствует вымыванию свободных форм тяжелых металлов из пород. Именно поэтому необходимо искать новые методы и технологии снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Цель исследования заключается в поиске новых методов и технологий очистки водных объектов и почв от ионов тяжелых металлов.

1 Методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Современные технологии очистки сточных вод позволяют удалять железо и марганец из сточных вод, однако данные сооружения предполагают много ступеней очистки, и поэтому дорогостоящи.

Как правило, соединения, содержащие марганец, присутствуют 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 ее фильтрование через зернистую загрузку. Главной целью обоих методов является окисление ионов примеси, чтобы перевести их в нерастворимое состояние, а затем удалить из воды механическим способом (отстаиванием либо фильтрацией).

Методы очистки воды от железа и марганца схожи. Их эффективность зависит от исходной концентрации железа, марганца и иных примесей, от значений рН, от технических характеристик обезжелезивающих и деманганационных устройств (в частности, фильтров), их стоимости, дизайна, фильтрующей загрузки и иных показателей.

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

Стоимость имеющихся сорбентов достаточно высока. Известно, что стоимость фильтрационно-сорбционной очистки на 40% зависит от стоимости загрузки в фильтре. В связи с этим на основании исследований Петербургского государственного университета путей сообщения было предложено использовать в качестве сорбента отходы пенобетона, который по своим сорбционным свойствам сопоставим с применяемыми промышленно выпускаемыми фильтрующе-сорбирующими материалами [3].

ТАБЛИЦА 2. Виды промышленных сорбентов

Материалы	Происхождение	Емкость по ИТМ
Карбоксильные катионообменники	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)

Исследования в области геоэкозащитных технологий доказывают, что продукты разрушения бетона, а также отходы производства пенобетона эффективно работают в отношении таких тяжелых металлов, как медь, кадмий, железо, марганец, никель, хром [4, 5].

Известны пути увеличения емкости сорбентов: прокаливание, нагрев, активация поверхности ускоренными электронами [6].

На основании этого мы предлагаем использовать в качестве сорбента бой автоклавного пенобетона, обработанного при 200 °С, который показал хорошие поглощающие характеристики.

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

Из табл. 3 видно, что статическая емкость термообработанного пенобетона в 2,7 раз выше, чем у пенобетона, и в 5,6 раз выше, чем у тяжелого бетона.

2 Результаты экспериментальных исследований

Ранее мы исследовали поглощение из сточных вод железа и марганца боем термообработанного пенобетона, а также промышленно применяемым алюмосиликатным сорбентом «Глинт». Результаты данных исследований подробно отражены в [7].

Дальнейшие исследования на практике доказали, что поглощение из сточных вод желе-

ТАБЛИЦА 3. Статическая емкость силикатсодержащих материалов на примере поглощения марганца

Материал	Статическая емкость, мг/г
Пенобетон	2,3
Бой тяжелого бетона	1,1
Термообработанный пенобетон	6,18

за и марганца боем термообработанного пенобетона гораздо эффективнее, чем промышленно применяемым алюмосиликатным сорбентом «Глинт». На рис. 1 представлена остаточная концентрация ионов железа и марганца после поглощения их из сточных вод термообработанным пенобетоном и сорбентом «Глинт».

На нынешнем этапе исследований определяется максимально возможная емкость поглощения ИТМ термообработанным пенобетоном с целью подбора необходимого и оптимального гранулометрического состава и объема загрузки при применении в локальных очистных сооружениях.

Известно, что фракция с диаметром гранул 0,63 мм оптимальна для промышленного применения в очистных сооружениях. Так как данная фракция требует дополнительного отсева, исследовалась возможность использования более крупной фракции. Для этого бой автоклавного термообработанного пенобетона был просеян через сита с диаметром отверстий 2,5 мм, 1 мм и 0,63 мм. Диаметр самых крупных кусочков поглотителя был не более 12 мм.

Для имитации аварийного сброса, а также для определения максимально возможной емкости поглощения термообработанного пенобетона были приготовлены растворы меди, железа и марганца с концентрацией 0,1 моль/л, которые затем смешали в равных пропорциях.

С помощью атомно-абсорбционной спектрометрии были определены начальная и конечная концентрация загрязняющих веществ в растворе, который контактировал с термообработанным пенобетоном различных фракций в течение 2 ч. Измерения остаточной концентрации проводились с интервалом 15 мин. Результаты исследований приведены в табл. 4.

В эксперименте уже через полчаса сорбент показал максимальную емкость поглощения марганца. Статическая емкость поглощения меди и железа продолжала увеличиваться и достигла максимума через 2 ч.

Анализ результатов (табл. 4) показывает, что средняя статическая емкость поглощения железа, марганца и меди составила 774,1 мг/г. Средняя эффективность очистки составила 53,7%.

Эксперимент еще раз подтвердил: чем мельче гранулометрический состав поглощающего материала, тем выше эффективность очистки, при этом от фракции к фракции эффективность очистки увеличивается в среднем на 3–7%.

Экспериментальным путем установлено, что отсеивать конкретную фракцию термообработанного пенобетона затратно по времени, трудоемко и нецелесообразно с точки зрения эффективности очистки, так как при его применении в технологическом процессе каждая конкретная фракция будет вносить свой процент очистки и тем самым улучшать качество сточной воды.

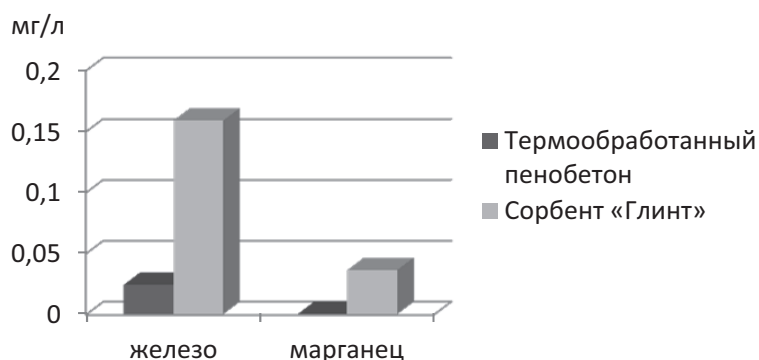


Рис. 1. Остаточная концентрация ионов тяжелых металлов в сточной воде после поглощения их сорбентами

ТАБЛИЦА 4. Результаты поглощения ионов тяжелых металлов термообработанным пенобетоном из 0,1-молярного раствора

Тяжелый металл	Исходная концентрация, мг/л	Средняя остаточная концентрация, мг/л		Средняя эффективность очистки, %		Средняя статическая емкость, мг/г	
		Через 30 мин.	Через 2 ч	Через 30 мин.	Через 2 ч	Через 30 мин.	Через 2 ч
Марганец	4752,5	3823,9	3769,4	19,5	20,69	239,8	185,2
Железо	5605	676,142	25,41	87,9	99,55	1239	1299
Медь	6120	2836,99	630,8	53,6	89,69	843,6	1371

3 Способы загрузки поглотителя в типовые очистные сооружения

В состав типичных ливневых очистных сооружений, как правило, входят следующие технологические элементы (рис. 2):

- 1) приемный (распределительный) колодец;
- 2) пескоуловитель (пескоотделитель);
- 3) нефтеуловитель (маслобензоотделитель);
- 4) сорбционный фильтр;
- 5) контрольный колодец (для отбора проб).

Система ливневых очистных сооружений подбирается в зависимости от основных параметров: объема сточных вод с территории, производительности очистных сооружений; концентрации загрязняющих веществ на входе в очистное сооружение; необходимой степени очистки до норм сброса в городскую канализацию или в водные объекты [8].

Однако, как показывает практика, не всегда удается очистить сток от всех загрязняющих веществ до нормативных показателей, используя ливневые очистные сооружения.

Так, на выбранном нами предприятии концентрация вредных (загрязняющих) веществ в контрольном колодце после очистных сооружений в несколько десятков раз превышает допустимые значения. В связи с тем, что очистные сооружения уже смонтированы и места для дополнительных очистных сооружений нет, мы предлагаем использовать приемный резервуар в качестве емкости, куда в необходимом количестве можно заложить поглощающий материал, способный даже из исходной воды удалить до 99% загрязняющих веществ (а именно тяжелых металлов).

Количество поглощающего материала будет рассчитываться исходя из среднегодового объема поверхностного стока, а также среднего количества загрязняющих веществ (на основании данных мониторинга). Таким образом, с учетом максимальной емкости поглощающего материала можно будет определить наиболее подходящее количество загрузки, а также время ее «работы».

Для удобства обслуживания очистных сооружений мы предлагаем помещать по-

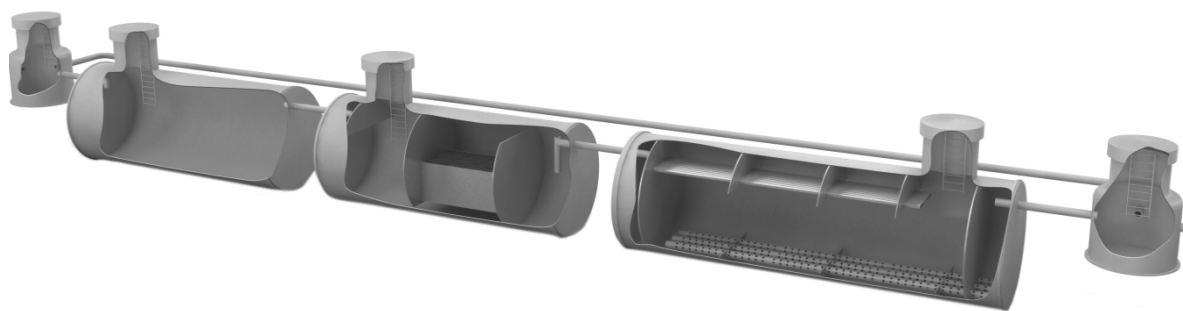


Рис. 2. Типовые ливневые очистные сооружения

глошающий сорбент в полипропиленовые мешки, которые будут инертны к сточной воде. Предполагается, что для более эффективной работы очистных сооружений один мешок можно поместить на дно колодца, где он будет находиться длительное время (до полугода-года) и служить элементом доочистки, а другой подвесить в самом колодце и заменять новым согласно разработанной схеме замены поглотителя. Ввиду незначительного объема загрузки (по проведенным расчетам – в пределах 5–10 кг) данная процедура потребует минимальных трудозатрат.

Так как поглощающий материал не оказывает отрицательного воздействия на сточную воду, то при наличии в ней загрязняющих веществ с концентрацией, превышающей допустимую, мешки с поглотителем можно складывать и в контрольный колодец по той же схеме, что и в приемный резервуар.

Заключение

Исследования в Петербургском государственном университете путей сообщения, посвященные изучению геоэкозащитных свойств бетона, а именно его способности сорбировать ионы тяжелых металлов из почв, показали, что степень удаления загрязняющих веществ из почвы зависит от гранулометрических параметров фракций бетона и от времени его работы. Диапазон эффективности очистки составил 82–98% [3].

Положительный опыт удаления тяжелых металлов из сточных вод термообработанным пенобетоном позволяет предполагать его лучшие поглощающие свойства по сравнению с обычным бетоном и при удалении ИТМ из 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 [9], что обеспечивает безотходность производственного процесса.

Библиографический список

1. **Инженерно-геологическая** и геоэкологическая оценка нижекембрийских синих глин Санкт-Петербургского региона. – СПб., 1997. – URL : http://metodi4ka.com/wp-content/uploads/2011/05/geografija_1.pdf (дата обращения 22.02.2014).
2. **ОАО «МАКСМИР»** / А. А. Матвиевский, В. Г. Овчинников // Новости теплоснабжения. – 2005. – № 7. – URL : www.nts.ru (дата обращения 08.02.2014).
3. **Инженерно-химические** и естественно-научные основы охраны окружающей среды : учеб. пособие / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, А. М. Сычева, Е. И. Макарова. – СПб. : Петербург. гос. ун-т путей сообщения, 2009. – 24 с.
4. **Минимизация** негативного воздействия на окружающую среду строительной деятельности и ЖКХ системой превентивных методов : дис. ... д-ра техн. наук : 25.00.36 / Н. А. Бабак. – СПб., 2011. – 497 с.
5. **Геоэкологический** резерв технологий, материалов и конструкций в строительстве при использовании промышленных минеральных отходов / Н. А. Бабак, Л. Л. Масленникова, А. М. Славина. – СПб. : Петербург. гос. ун-т путей сообщения, 2011. – 86 с.
6. **Промышленные** и природные твердые отходы с геоэкозащитным резервом / М. В. Шершнева // Новые исследования в материаловедении и экологии : сб. науч. тр. – Вып. 7. – СПб. : Петербург. гос. ун-т путей сообщения, 2007. – С. 10–13.
7. **Технологии** локализации негативного техногенного воздействия на окружающую среду / Н. А. Бабак, О. А. Капустина // Технологии техноферной безопасности : интернет-журнал. – Вып. 3 (55). – 2014. – 7 с. – URL : <http://ipb.mos.ru/ttb/2014-3/2014-3.html>.
8. **Ливневые** очистные сооружения : материал с сайта компании ООО «Композитные технологии России». – URL : <http://ktr-g.ru/livnevka-los.html> (дата обращения 23.12.2014).
9. **Пат. № 2416585 РФ.** Керамическая масса / Л. Б. Сватовская, Л. Л. Масленникова, Н. А. Бабак, О. А. Капустина. – № 2009143284/03 ; заявл. 23.11.2009 ; опубл. 20.04.2011 ; Бюл. № 11.