



УДК 574.63:628.33

Л.Д. ПЛЯЦУК, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, Е.С. МЕЛЬНИК, ассистент кафедры
Сумской государственной университет, г. Сумы

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОПАСНОСТИ МИГРАЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВА В БИОСФЕРУ

Рассмотрены источники поступления хромсодержащих сточных вод гальванического производства. Представлены основные компоненты, входящие в состав электролитов и промывных вод после операций нанесения хромовых покрытий. Описаны недостатки традиционных технологий утилизации гальваностоков. Приведены примеры негативного воздействия хромсодержащих соединений на почвенные микроорганизмы, флору и фауну водоемов, организм человека и животных.

гальваническое производство, хромсодержащие стоки, негативное воздействие

Уровень загрязнения биосферы в настоящее время остается недопустимо высоким. Особо остро стоит проблема загрязнения тяжелыми металлами, которые обладают канцерогенными, мутагенными, тератогенными свойствами и способны накапливаться в организме человека. Статистика возникновения злокачественных новообразований имеет тенденцию к росту, что в первую очередь связано с неудовлетворительной экологической обстановкой. На сегодняшний день в Украине зафиксировано более 153,6 тыс. онкобольных по отдельным локализациям заболевания.

Среди наиболее опасных веществ, обладающих канцерогенными свойствами и повышенной степенью токсичности, можно выделить соединения шестивалентного хрома. По статистическим данным, промышленные выбросы хрома в Украине составляют 94 тыс. тонн в год [1].

Одним из основных поставщиков Cr (VI) в окружающую среду являются сточные воды гальванического производства, источником которых являются промывные воды ванн хромирования, хроматирования, травления меди и латуни, анодирования алюминия, электрохимического полирования и удаления некачественных покрытий. Соединения Cr (III) реже встречаются в промывных водах гальванотехники и в основном являются продуктом восстановления Cr (VI) ионами Fe (II), органическими восстановителями или при травлении меди [2, 3].

Наиболее значительный источник поступления хрома в сточные воды – отработанные электролиты хромирования, которые подразделяются на стандартные, саморегулирующиеся и тетрахроматные [3]. Основным их компонентом является CrO₃, концентрация которого в зависимости от требуемого качества покрытий (декоративное, пористое, износостойкое, молочное) изменяет-

ся от 125 до 400 г/л. Необходимым компонентом являются также соединения, содержащие посторонний анион. В стандартных электролитах хромирования в качестве посторонних используют анионы SO₄²⁻, а в саморегулирующихся применяют сульфат фтора, SiF₆²⁻ или их сочетание. Тетрахроматные электролиты вместо посторонних содержат гидроксид натрия для частичной нейтрализации хромовой кислоты, образующейся в результате растворения хромового ангидрида. В качестве дополнительных компонентов электролиты хромирования могут содержать ПАВ, а также вещества, препятствующие увеличению летучести CrO₃ при повышенной температуре (например, препарат «Хромин»). Для получения качественных покрытий с достаточно высоким выходом по току в электролитах должно присутствовать 3–15 г/л ионов Cr (III), что увеличивает скорость электроосаждения металла [4].

В настоящее время на отечественных предприятиях наиболее широко используются стандартные электролиты хромирования с соотношением CrO₃:H₂SO₄, составляющим 100:1. Он уступает в производительности (за счет выхода по току металла) тетрахроматному и саморегулирующимся электролитам, но менее чувствителен к примесям и изменению температуры. Кроме того, из раствора стандартного хромирования одним лишь изменением токового режима можно получить покрытия различного качества, а из других электролитов – только декоративные покрытия.

Промывные воды после стандартного хромирования содержат катионы гидроксония и анионы SO₄²⁻, являющиеся продуктами диссоциации серной кислоты, а также ионы Cr(VI). Последние в зависимости от концентрации H₂SO₄ и хромового ангидрида могут присутствовать в виде CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ или в виде смеси этих анионов со значительным преобладанием хроматов и бихроматов [5].

Кроме анионов Cr (VI) и серной кислоты в промывных водах содержатся ионы, а также в примесных количествах катионы металлов покрываемых изделий (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , и др.).

Все хромсодержащие промывные воды отдельным потоком направляются на станции нейтрализации для последующей регенерации и утилизации осадков в шламосборниках. Однако, среди используемых схем очистки преобладают не всегда эффективные методы реагентной очистки, таким образом высокотоксичные хромсодержащие сточные воды гальванического производства (большей частью недостаточно очищенные) сбрасываются в городские канализационные сети (несомненно, усложняя их работу) или в ближайшие реки и водные объекты. Кроме того, возможна деформация шламосодержащих резервуаров вследствие воздействия агрессивной среды, блуждающих токов, конденсационной влаги и других факторов, способствующих коррозии, из-за чего становится неизбежной утечка отходов и, как результат, загрязнение гидро- и литосферы.

Попадая в поверхностные и грунтовые воды, хром концентрируется, как правило, в нижней части водоносного пласта, фильтруясь даже через природные глинистые почвы. По некоторым данным, скорость продвижения хрома в потоке составляет 1 м/сут, а концентрация в снеготалой воде (в пробах, отобранных на расстоянии 10 км от источника загрязнения) колеблется в пределах 0,07–1,76 мг/л [6]. В растворенной форме хром может находиться в виде хроматов и бихроматов. При аэробных условиях Cr(VI) переходит в Cr(III), соли которого в нейтральной и щелочной средах гидролизуются с выделением гидроксида. Взвешенные соединения хрома представляют собой в основном сорбированные соединения хрома. Сорбентами могут быть глины, гидроксид железа, высокодисперсный оседающий карбонат кальция, остатки растительных и животных организмов.

Хроматы и бихроматы калия в концентрации 1 мг/л придают воде горький привкус интенсивностью в три балла; запах не ощущается даже в концентрации 50 мг/л. Сульфат хрома при концентрации 4 мг/л (по металлу) придает воде неприятный привкус, при 2 мг/л – окрашивает воду в голубоватый цвет, при 1 мг/л – увеличивает мутность воды.

Содержание Cr^{+6} в водоемах нормировано и не должно превышать ПДК, равной 0,05 мг/дм³, для Cr^{+3} ПДК составляет 0,5 мг/дм³ [2]. Поверхностные воды содержат хром в концентрациях 10^{-2} – 10^{-3} мг/л, но в ряде случаев максимальная его концентрация много выше – достигает 0,112 мг/л; в водопроводной воде – средняя концентрация составляет 0,0023 мг/л, максимальная – 0,079 мг/л.

Летальная концентрация для 50 % рыб – ЛК₅₀ хрома (VI) составляет 30–50 мг/л; для лососевых рыб опасна даже концентрация хрома (VI) 0,02 мг/л; для дафний ЛК₅₀ хрома – 0,022 мг/л; ЛК₅₀ хрома (III) для рыб – 117 мг/л.

Соединения хрома (VI) и хрома (III) губительно влияют на флору и фауну водоемов и тем самым тормозят процессы самоочищения. При концентрации хрома (VI) 0,001 мг/л биологическое потребление кислорода в течение 5 суток – БПК₅ – сточных вод снижается на 1,4 %; при 0,01 мг/л – на 5,7 %; при 0,05 мг/л тормозится нитрификация сточных вод; при концентрации хрома (VI) 0,1 мг/л БПК₅ сточных вод снижается на 13–15,8 %, замедляется аммонификация и угнетается нитрификация сточных вод. Хром (III) оказывает менее вредное действие на процессы самоочищения водоемов и снижает БПК₅ сточных вод при концентрации 1 мг/л на 10 %. Из отдельных соединений хрома (III) особенно вредное действие на процессы самоочищения водоемов оказывают хлорид и сульфат.

Хром, попадая в воду рек, почву, проникает в ткани растений, где способен достаточно длительное время накапливаться. Уже с концентрации 5 мг/л хром вредно действует на растения, при концентрации 10 мг/л – наблюдается заметно выраженный хлороз, а при 15 мг/л задерживается рост. В присутствии никеля вредное действие хрома проявляется при концентрации 2 мг/л, а при употреблении в пищу растительной продукции способен удерживаться в органах человека и животных.

Негативное воздействие соединения хрома оказывают и на городские очистные сооружения. Хром (VI) в концентрациях 1 мг/л приводит к заметному уменьшению образования осадка в отстойниках, резко усиливает образование пленки на поверхности биофильтров, а при концентрации 2–5 мг/л оказывает токсичное действие на микрофлору сооружений биологической очистки сточных вод.

Хром (III) в концентрациях 1 мг/л задерживает сбрасывание осадка на очистных сооружениях, 10 мг/л – тормозит сбрасывание осадка в метантенках. При низкой температуре выпадение в осадок соединений хрома (III) замедляется, поэтому отстойники должны находиться в отапливаемых помещениях, иначе зимой осаждение происходить не будет.

Особо опасно воздействие хрома на организм человека. Науке известно, что хроматы и бихроматы оказывают раздражающее и прижигающее действие на кожу и слизистые оболочки, вызывая изъязвления. В основе аллергических реакций и клинических проявлений токсического эффекта хрома лежит его способность к образованию комплексных соединений. Хром способен накапливаться в организме человека, он легко проникает в легкие и накапливается в них. Под влиянием хроматов и дихроматов может наступить гемолиз и образуется мет-



гемоглобин. После поступления соединений хрома в организм через пищевой канал может наступать припухлость, а затем ожоги слизистых оболочек рта, пищевода и желудка. Пораженные соединениями хрома участки пищевого канала приобретают желтую окраску. При поступлении в организм больших количеств пыли, содержащей соединения хрома, развивается пневмония.

При избыточном поступлении в организм хрома существенно нарушается биологический процесс окисления. Хром угнетает тканевое дыхание, приводит к подавлению энергетического обмена в клетках. Токсическое действие хрома коррелирует с его валентностью. С увеличением его валентности оно увеличивается. Высшие оксиды хрома намного агрессивнее низших и оказывают более выраженное раздражающее действие на слизистую оболочку дыхательных путей и легочную ткань. Независимо от способа поступления в организм хром аккумулируется на длительный срок в печени, почках, селезенке, костях, костном мозге и легких. Выведение хрома из организма осуществляется в большей степени через почки и в меньшей степени – через кишечник. В связи с этим при отравлении указанными соединениями поражаются почки и слизистые оболочки мочевыводящих путей. Соединения хрома способны вызывать экзему, прободение носовой перегородки, рак кожи, патологические изменения в почках и др. Смертельная доза $K_2Cr_2O_7$ (бихромат калия) для человека составляет 0,2–0,3 г [7, 8].

Из вышеизложенного следует: контроль и очистка сточных вод до требований ПДК является необходимым условием обеспечения экологической безопасности и здоровой жизнедеятельности человека. Руководствуясь этим, авторами [9] была разработана экспериментальная модель электрокоагулятора для очистки хромсодержащих стоков, которая позволяет на выходе получать сточные воды, пригодные для сброса в водные объекты рыбо-хозяйственного назначения. Схема электрокоагулятора приведена на рис. 1.

Внедрение промышленных моделей предложенного аппарата позволит не только достигать ПДК хрома в очищенных стоках, но и создавать замкнутые системы водооборота, снижая тем самым антропогенную нагрузку на биосферу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Удод В.М. Екологічна оцінка забруднення довкілля важкими металами / В.М. Удод, Л.О. Василенко // Екологія і ресурси : збірник наукових праць. – 2005. – № 6. – С. 95.

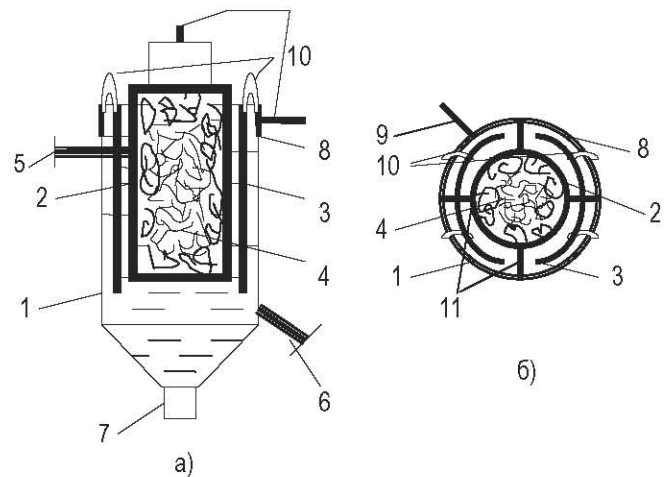


Рисунок 1 – Электрокоагулятор:

а) продольный разрез аппарата; б) вид сверху

- 1 – корпус электролизера; 2 – ячейка анода; 3 – катод; 4 – стружка; 5 – патрубок ввода стоков; 6 – патрубок вывода стоков; 7 – шламособорник; 8 – обруч для закрепления катода; 9 – токоподводы, 10, 11 – штуцера для закрепления катода и анода

- 2 Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов / В.И. Лайнер. – М. : Металлургия, 1974. – 560 с.
3. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1987. – 295 с.
4. Ямпольский А.М. Краткий справочник гальванотехника / А.М. Ямпольский, В.Л Ильин. – Л. : Машиностроение, 1986. – 269 с.
5. Торунова В.И. Современные электролиты и блескообразующие добавки, применяемые в отрасли / В.И. Торунова, Г. П. Шулыпин. – М. : ЦНИИ Электроника, 1989. – 32 с.
6. Джумагулов М.Т. Транзит хрома в подземных водах / М.Т. Джумагулов, Е.С. Недюжинна // Изучение загрязнения подземных вод на опытно-производственных полигонах : сб. науч. трудов. – М. : ВСЕГИНГЕО, 1990. – С. 69–71.
7. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С. 41–43.
8. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 1998. – 302 с.
9. Заявка № а 2009 00337 Україна, МПК (2006) С 02 F1/463 від 19.01.2009

Поступила в редакцию 12.03.2009

Розглянуті джерела надходження хромвмісних стічних вод гальванічного виробництва. Надані основні компоненти у складі електролітів і промивних вод після операцій нанесення хромових покриттів. Описано недоліки традиційних технологій утилізації гальваностоків. Наведені приклади негативної дії хромвмісних сполук на ґрунтові мікроорганізми, флору та фауну водоймищ, організм людини і тварин.

The sources of chromic sewages from galvanic production are considered. Basic components, entering into the composition of electrolytes and rinsing water after chromic coating are presented. The lacks of traditional technologies of galvanic sewages utilization are described. The examples of negative influence of chrome-containing compounds on soil microorganisms, flora and fauna of reservoirs, organism of man and animals are resulted.