

А.М. Синицкая, Е.А. Семенов, А.Ю. Олефиренко,  
П.А. Козуб, Г.И. Гринь  
(НТУ “ХПИ”, Харьков)

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТОКСИЧНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИСТОЧНИКОВ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ

Тяжелые металлы применяются во многих отраслях промышленности, таких как металлургия, химическая технология, электрохимия, резиновая, текстильная, фарфоровая и другие, где возможно образование сточных вод и твердых отходов с их содержанием, а также выделение в виде аэрозолей или летучих газообразных соединений превышающем допустимые нормативы. Следует учитывать и возможность загрязнения воздуха, воды водоемов, грунта и подземных вод вследствие накопления твердых отходов на свалках, шламонакопителях, а также три их уничтожении.

Практически все тяжелые металлы или их соединения ядовиты, токсичны, имеют низкие предельно допустимые показатели, поэтому разработки по переработке, утилизации и предотвращению образования токсичных отходов (безотходные технологии) имеют важное экологическое значение. Одной из проблем является разделение этих отходов, и самое главное, оценка их токсичности, для определения важного, с точки зрения экологической и экономической целесообразности, метода переработки токсичных веществ и использования полученных продуктов.

В настоящее время существуют технологии по переработке тяжелых металлов, но они разработаны только для одного элемента, и его соединений, в то время как, на практике часто в одном отходе содержится несколько металлов и (или) их соединений в относительно небольших количествах. Для таких отходов возможно применение нескольких технологий для последовательного извлечения или утилизации группы веществ, но это экономически невыгодно, так как возникают проблемы аппаратного оформления, а также возможно образование новых отходов не менее токсичных.

Так, в производстве алмазов возможно образование отходов содержащих хлориды щелочных металлов, смесь солей марганца, никеля, шестивалентного и трехвалентного хрома, силикатов щелочных металлов, графита в виде пыли и взвеси. Разделение этих смесей представляет

сложную геологическую задачу. При этом полученные шламы в виде  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$  не являются ликвидными на рынке химической продукции и достаточно сложны в переработке. Однако их раздельная утилизация позволяет организовать замкнутый цикл с практически полным отсутствием токсичных отходов.

Поэтому для рационального использования сырья, повышения экономических показателей создаваемых технологий, необходим предварительный сравнительный анализ токсичности отходов и источников их образования. Необходимость такого анализа становится еще более очевидной в масштабах всей химической отрасли – наиболее перспективным направлением работ может быть то, которое устраняет наиболее опасное загрязнение как с точки зрения токсичности так и с точки зрения его масштабы.

Сравнительная характеристика токсичности основных токсичных веществ приведена в таблице 1, а основные виды токсичных промышленных отходов приведены ниже.

Таблица 1

Показатели предельно-допустимых концентраций  
токсичных соединений

№ п/п	Соединение	Среднесут. ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>
1	Ртуть азотнокислая окисная водная (в пересчете на ртуть)	0,0003	
2	Ртуть аминоклорная (в пересчете на ртуть)	0,0003	
3	Ртуть двойодистая (в пересчете на ртуть)	0,0003	
4	Ртуть металлическая (в пересчете на ртуть)	0,0003	
5	Ртуть уксуснокислая (в пересчете на ртуть)	0,0003	
6	Ртуть хлористая (в пересчете на ртуть)	0,0003	
7	Ртуть хлорная (в пересчете на ртуть)	0,0003	
8	Ртути бромид		0,0003
9	Ртути роданид		0,0003
10	Ртути сульфат (I)		0,0003
11	Ртути сульфат (II)		0,0003
12	Диэтил ртуть (в пересчете на ртуть)	0,0003	
13	Кадмий азотнокислый (в пересчете на кадмий)	0,0003	
14	Кадмий йодистый (в пересчете на кадмий)	0,0003	

№ п/п	Соединение	Сред-несут. ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>
15	Кадмий серноокислый (в пересчете на кадмий)	0,0003	
16	Кадмий хлористый (в пересчете на кадмий)	0,0003	
17	Кадмий оксид	0,0003	
18	Кадмий стеарат (в пересчете на кадмий)		0,0003
19	Кобальт металлический	0,001	
20	Кобальт серноокислый (в пересчете на кобальт)	0,0004	
21	Кобальта ацетат (в пересчете на кобальт)	0,001	
22	Кобальта оксид (в пересчете на кобальт)	0,001	
23	Кобальта карбонат (в пересчете на кобальт)		0,003
24	Кобальта хлорид		0,001
25	Свинец металлический	0,0005	
26	Свинца стеарат (в пересчете на свинец)		0,0003
27	Неорганические соединения свинца (в пересчете на свинец)	0,0005	
28	Свинец сернистый	0,0017	
29	Хром шестивалентный (в пересчете на триоксид хрома)	0,0015	
30	Хрома трехвалентные соединения		0,01
31	Никель металлический	0,001	
32	Никель серноокислый (в пересчете на никель)	0,001	
33	Растворимые соли никеля (в пересчете на никель)	0,002	
34	Оксид никеля (в пересчете на никель)	0,001	
35	Марганец и его соединения	0,001	
36	Марганца стеарат (в пересчете на марганец)		0,005
37	Цинка оксид (в пересчете на цинк)	0,05	
38	Цинка сульфат (в пересчете на цинк)	0,008	
39	Цинка ацетат (в пересчете на цинк)		0,005
40	Цинка карбонат (в пересчете на цинк)		0,01
41	Цинка монофосфат (в пересчете на цинк)		0,005

№ п/п	Соединение	Сред-несут. ПДК, мг/м <sup>3</sup>	ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>
42	Цинка нитрат (в пересчете на цинк)		0,005
43	Цинка селенид (в пересчете на цинк)		0,02
44	Цинка стеарат (в пересчете на цинк)		0,005
45	Цинка сульфид (в пересчете на цинк)		0,01
46	Цинка хлорид (в пересчете на цинк)		0,005
47	Сурьма пятисернистая (в пересчете на сурьму)	0,02	0,01
48	Триоксид сурьмы (в пересчете на сурьму)	0,02	
49	Молибдена дисульфид (в пересчете на молибден)		0,1
50	Парамолибдат аммония (в пересчете на молибден)	0,1	
51	Вольфрама ангидрид	0,15	

Одним из опаснейших видов отходов являются ртутьсодержащие отходы к которым можно отнести отработанные химические источники тока и лампы, лом изделий электротехнической промышленности, отработанный активированный уголь производства поливинилхлорида. Показатели предельно-допустимых концентраций для всех соединений ртути одинаково высокие.

Свинец содержащие отходы содержат: лом аккумуляторов 70–75 % свинца и до 4% сурьмы; аккумуляторный шлак 50–80 % свинца, 1,5–3 % сурьмы; свинцовая изгарь 20–95 % свинца, 0,3–3,5 % сурьмы, 0,6–1,5 % меди, 0,2–2 % цинка и 0,1–1 % олова, свинцовые пасты 30–70 % свинца. Причем следует учитывать, что оксиды сурьмы менее токсичны, чем металлическая сурьма, а сернистый свинец менее вреден, чем другие неорганические соединения свинца.

Основными видами никельсодержащего сырья являются: железоникелевые, кадмиево-никелевые аккумуляторы, электрохимические отходы, отработанные катализаторы, отходы сложного легированных сталей на никелевой основе, лом и кусковые отходы чистого никеля. Наиболее токсичными являются растворимые соли никеля, менее токсичными металлический никель и оксид никеля.

Хромсодержащими отходами являются хромовые катализаторы, сплавы, шлаки и хромсодержащие кеки. Имеются данные о большом

количестве стоков хромовых производств, в которых содержание соединений хрома превышает предельно-допустимые концентрации.

Цинксодержащие отходы: лом и кусковые отходы цинка и гартцинка, без механических примесей железа, в общем объеме заготовки цинксодержащего сырья занимают около 70 %, прочие цинксодержащие отходы (пыль, изгарь, шлаки, отходы химической промышленности) – около 30 %. Гартцинк содержит 85–92 % цинка, около 3 % свинца; серая окись цинка – около 90 % цинка и 4–5 % углерода; изгарь – 38–80 % цинка 0,1–2 % свинца, 0,1–7,5 % меди, около 1,5 % олова; нашатырные опады – до 28 % хлорида и до 38 % оксихлорида цинка; отработанные катализаторы – до 45–70 % цинка и 10–15 % меди; шламы вискозного производства 20–40 % цинка. Причем, наиболее токсичным соединением цинка является сульфат цинка, а менее токсичным карбид.

Основными видами вольфрамсодержащего сырья являются отходы от производства и потребления проката, вольфрамсодержащие катализаторы, пылевидные отходы от заточки инструмента, стружка, путаная проволока, обрезь, лом шарошечных долот, быстрорежущего инструмента и т. п. Оловосодержащими отходами являются изгарь, шламы шлаки, оловянные и свинцово-оловянные сплавы, масляный и флюсовый скрапы.

Таким образом, вышеприведенные данные позволяют четко выделить несколько групп отходов, требующих отдельных методов переработки в зависимости от их состава и физико-химических свойств. При этом целесообразным является сочетание нескольких основных подходов: перевод соединений тяжелых металлов из растворимой формы в нерастворимую; перевод соединений тяжелых металлов из менее окисленной в более окисленную форму; отдельная переработка отходов по мере их образования с возвратом в технологический цикл; оптимизация параметров технологических процессов с целью снижения количеств образующихся отходов.

Это позволяет максимально полно учесть как экологические так и технологические требования к технологическому процессу с одновременным получением ликвидных химических продуктов. При этом, наиболее перспективным является отдельная переработка токсичных отходов начиная с момента их образования. Даже при необходимости изменения технологического цикла или его аппаратного оформления такой подход может быть более экономически выгодным по сравнению с процессом последующего разделения малоконцентрированных смесей нескольких веществ.