УДК 767.61

ПЕРЕРАБОТКА ХРОМАТСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

PROCESSING OF CHROMIUM-CONTAINING WASTE SOLUTIONS

Эркабаев Фуркат Ильясович
старший научный сотрудник,
докторант,
Институт общей неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан
erkabaevf@rambler.ru

Аннотация. В современной промышленности соединения шестивалентного хрома широко используются. Все соединения шестивалентного хрома токсичны и канцерогенны. Для очистки сточных вод и отработанных растворов от ионов хрома(VI) используются методы, в основе которых лежат различные физико-химические процессы. Классический реагентный метод очистки требует использования относительно дорогостоящих реактивов, а в качестве конечного продукта дает неликвидный шлам. В качестве восстановителя шестивалентного хрома в отработанных растворах автором предлагается использовать отходы переработки древесины, которые по сравнению с неорганическими восстановителями более экономичны, доступны и экологически чисты.

Ключевые слова: электролит, отработанный раствор, оксид хрома(VI), органический восстановитель, реактивные восстановители.

Erkabaev Furkat Ilyasovich
Senior Researcher,
Institute of General Inorganic Chemistry of
the Academy of Sciences of
the Republic of Uzbekistan
erkabaevf@rambler.ru

Annotation. In modern industry, hexavalent chromium compounds are widely used. All hexavalent chromium compounds are toxic and carcinogenic. Methods based on different physical and chemical processes are used to treat wastewater and waste solutions from chromium(VI) ions. Classic chemical cleaning method requires the use of relatively expensive reagents, and the quality of the final product gives a non-liquid sludge. As a reducing agent of hexavalent chromium in waste solutions, the author proposes to use wood processing wastes, which are more economical, affordable and environmentally friendly in comparison with inorganic reducing agents.

Keywords: electrolyte, the spent solution chromium oxide(VI), an organic reducing agent reactive reducing agents.

Соединения шестивалентного хрома широко используются в современной промышленности. В металлургии они применяются для изготовления феррохромовых сплавов и легирования сталей, в кожевенном производстве – в качестве дубителей, в органическом синтезе как окислители, в производстве антикоррозионных красок как пигменты. Однако важнейшей областью применения соединений шестивалентного хрома остаются гальванические производства. Все это неизбежно приводит к большому количеству образующихся отработанных растворов и хромсодержащих водных стоков.

Все соединения ионов Cr(VI) токсичны и канцерогенны. В воздухе ПДК по хрому(VI) в пересчете на CrO_3 составляет от 0,01 до 5 мг/м^3 в зависимости от хромсодержащего вещества [1, 2].

В питьевой воде ПДК по СанПиН 2.1.4.1074 – 01 [3] для Cr(VI) равна 0,05 мг/л, для Cr(III) – 0,5 мг/л. В водопроводной воде (в окислительных условиях) и особенно при обработке воды такими реагентами как хлор и озон сравнительно малотоксичный трехвалентный хром переходит в более токсичный шестивалентный.

Классический реагентный метод требует использования большого количества дорогостоящих реактивов, а в качестве конечного продукта дает неликвидный шлам и стоки с повышенным солесодержанием. Методы адсорбции и ионного обмена требуют утилизации отработанных сорбентов и регенерации дорогостоящих ионообменных смол, порождая новую производственную проблему. Одной из серьезных проблем метода гальванокоагуляции является большое количество в продуктах обводненных шламов на основе гидроксида железа(III), трудно поддающихся фильтрации и не нашедших до настоящего времени сколь-нибудь значительного практического применения. Метод плохо сочетается с замкнутым циклом водоснабжения на предприятиях [4]. Отметим также, что ряд известных методов требуют дорогостоящего оборудования, больших площадей, в то время как диапазон допустимых параметров, поступающих для очистки стоков весьма узок.

Для восстановления шестивалентного хрома в стоках применяются различные реагенты [5–6], как неорганической (сернистый газ, сульфид, сульфит, бисульфит и тиосульфат натрия, металлическое железо и алюминий, смесь алюминия с железом, соли двухвалентного железа, пиритный огарок, перекись водорода, отработанные растворы травления стали и т.д.), так и органической природы (гидразин, гидроксиламин, клетчатка древесины, растительные отходы, продукты жизнедеятельности животных и т.д.).

Наиболее распространенными реагентами-восстановителями являются сульфит, бисульфит и пиросульфит натрия. Реакция с этими восстановителями идет с достаточной скоростью в кислой сре-

де при pH = 2,0–2,5. Корректировка pH производится введением в раствор 10–15 % серной или иной минеральной кислоты. Другим распространенным восстановителем является сульфат железа(II). Преимущество этого восстановителя заключается в том, что реакция идет с высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной среде.

Осаждение гидроксида хрома(III) может производиться гидроксидами, карбонатами, фосфатами, а из отработанных растворов обезжиривания, гидразином и гидроксиламином. При этом образуется большое количество шлама, причем при использовании солей железа в качестве восстановителя количество шлама в 4 раза выше, чем при использовании солей сернистой кислоты.

Остаточные концентрации хрома в растворе при переводе его в гидроксид составляют 0,1-0,05 мг/л при pH = 8,5–,0. Однако присутствие большого количества сульфатов препятствует осаждению гидроксида хрома(III) из-за образования комплексных форм сульфатов металла. Гидроксид хрома также может образовывать растворимые хромиты [7], даже при локальной передозировке реагентов-осадителей по реакции:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3\,[Cr(OH)_6]$$

Поэтому достижение ПДК по хрому при реагентном методе утилизации хромсодержащих стоков часто затруднено.

Как известно, что в реагентном методе присутствует две стадии очистки – восстановление шестивалентных ионов хрома до Cr(III) и осаждение его в виде гидроксида, а применяемые реагенты являются сырьем, специально закупаемым для очистки стоков. Эти факты свидетельствуют, что для предприятия реагентный метод требует значительных расходов на утилизацию стоков и захоронение ее продуктов.

Почти все количество хрома, содержащегося, в отработанных хроматсодержащих растворах и сточных водах находится в форме высокотоксичных ионов шестивалентного хрома. Поэтому дополнительной технологической операцией должно быть восстановление основного количества ионов шестивалентного хрома до трехвалентного с применением того или иного восстановителя. Желательно в этом случае применить наиболее доступный, экономичный и вместе с тем эффективный восстановитель по сравнению с обычно применяемыми для этой цели восстановителями.

Как было указано выше, растворы отработанных высокотоксичных ионов шестивалентного хрома очистке и переработке поддаются очень трудно. При низких концентрациях хрома использование электрохимического метода дает высокую степень очищения сточных вод [8]. Но при высоких концентрациях шестивалентного хрома в сточных водах он лишь частично восстанавливается до трехвалентного, а избыточное количество гидроксидов тяжелых металлов забивают полости электрокоагулятора.

Целью настоящего исследования, является выявление и оценка восстанавливающей способности и сопоставление восстановительных свойств различных органических восстановителей, а также определения оптимальных условий процесса.

В качестве объекта исследования использованы модельный отработанный раствор гальванического цеха хромирования и измельченные стебли различных растений. Для определения содержания ионов хрома в растворах применен фотоколориметрический метод исследования.

Как упомянуто выше, первой технологической операцией при очистке и переработке хромсодержащих растворов должно быть освобождение их от основной массы ионов хрома(VI) путем химического восстановления их подходящим восстановителем. Второй операцией – получение оксида хрома(Ш) из восстановленного раствора, который легко поддается переработке на товарные продукты. В качестве восстановителя шестивалентного хрома из отработанного хроматсодержащего раствора нами предлагается использовать отходы переработки древесины – древесные опилки (ДОП), которые по сравнению с неорганическими восстановителями более экономичны, доступны и экологически чисты.

С целью определения влияния природы древесных опилок для сравнения эффективности были проведены опыты по восстановлению ионов шестивалентного хрома из отработанных растворов с применением в качестве восстановителя древесных опилок сосны, березы, осины, стебли хлопчатника, а также лигнина хлопчатника.

Опыты проводились при следующих условиях: содержание ионов шестивалентного хрома в исходном растворе – 50 г/л; количество исходного хроматсодержащего раствора – 200 мл; количество органического восстановителя 20 г; количество добавляемой концентрированной серной кислоты – 20 г, без предварительного нагрева с перемешиванием, продолжительность – 1,5 часа. Количественное определение содержания ионов хрома проводили фотоколориметрическим методом [9]. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Из таблицы следует, что природа органического восстановителя существенно не влияет на процесс восстановления шестивалентного хрома. Во всех рассмотренных случаях, кроме лигнина, содержание ионов шестивалентного хрома в результате реакции понизилась с 50000 мг/л до 46–148 мг/л, т.е. до предела (ниже 100–150 мг/л), допускающего применение для конечной очистки раствора методом электрокоагуляции или другими методами.

Таблица 1 – Влияние природы органического восстановителя на степень восстановления ионов шестивалентного хрома ($V_{р-ра}$ = 200 мл, ДОП-20 г, H_2SQ_4 = 20 г, τ = 1,5 ч)

	Исходная					
	Cr^{6+}	$Cr_{общ}$	Cr^{3+}	Cr^{6+}	$Cr_{общ}$	Cr^{3+}
Опилки сосны	44500	50000	5500	46,0	49954	49800
Опилки березы	44500	50000	5500	64,5	49891	49760
Опилки тополя	44500	50000	5500	50,0	49910	49850
Лигнин хлопчатника	44500	50000	5500	29340	49890	18005
Стебли хлопчатника	44500	50000	5500	148,0	49880	49710

Примечание: За счет потери хрома (около 0,1–0,3 %) в процессе восстановления небольшое отклонение концентрации $C_{Cr общ}$ до восстановления и после него.

Таким образом, проведенные опыты показали, что природа органического восстановителя существенно не влияет на конечный результат процесса восстановления ионов шестивалентного хрома. В результате проведенных опытов при применении лигнина содержание ионов шестивалентного хрома в результате процесса восстановления понизилось только до 29340 мг/л, это объясняется тем, что количество активных гидроксильных групп в его структуре ограничено.

Литература:

1. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. – М. : Металлургия, 1974. – 199 с.
2. Абрамович С.Ф., Рапопорт Я.Д. Тенденции развития водоснабжения городов за рубежом. – М. : ВНИИИС, 1985. – 75 с.
3. Проскуряков В.А., Шмидт И.Э. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л. : Химия, 1977. – 467 с.
4. Лебедева К.Б. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1983. – 386 с.
5. Генкин В.Е., Мазурина В.И. Регенерация отработанных растворов хромовой кислоты // Труды ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1977. – № 65. – С. 54.
6. Тимофеев С.С., Лыкова О.В. Извлечение металлов из сточных вод гальванических производств адсорбцией на отходах деревообрабатывающей промышленности / Иркутский политехнический институт. – Иркутск, 1985. – 38 е. – (Депонировано в отделении НИИИТЭХим, 09.10.85. – № 994 ХП).
7. Ягодин А., Третьякова Л.Г. Сточные воды в промышленности // Химическая технология и охрана окружающей среды. – М, 1984. – № 3. – С. 64–65.
8. Апельцина Е.И. Электрохимические методы в технологии очистки природных и сточных вод // Обзор ЦИНИС ГОССТРОЙ СССР. – М., 1971. – С. 49–50.
9. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М. : Химия, 1984. – 256 с.

References:

1. Buchilo E. Sewage treatment of etching and galvanic offices. – M. : Metallurgy, 1974. – 199 p.
2. Abramovich S.F., Rapoport Ya.D. Tendencies of development of water supply of the cities abroad. – M. : VNIIIS, 1985. – 75 p.
3. Proskuryakov V.A., Schmidt I.E. Sewage treatment in chemical industry. – L. : Chemistry, 1977. – 467 p.
4. Lebedeva K.B. Cleaning and control of sewage of the enterprises of nonferrous metallurgy. – M. : Metallurgy, 1983. – 386 p.
5. Genkin V.E., Mazurina V.I. Regeneration of the fulfilled solutions of chromic acid // Works of the All-Russian Research Institute VODGEO. – M., 1977. – № 65. – P. 54.
6. Timofeev S.S., Lykova O.V. Extraction of metals from sewage of galvanic productions by adsorption on waste of the woodworking industry / Irkutsk polytechnical institute. – Irkutsk, 1985. – 38 e. – (It is deposited in office NIIITEXim, 09.10.85. – № 994 HP).
7. Yagodin A., Tretyakova L.G. Sewage in the industry // Chemical technology and environmental protection. – M., 1984. – № 3. – P. 64–65.
8. Apeltsina E.I. Electrochemical methods in technology of cleaning natural and sewage // Review TSINIS the State Committee for Construction of the USSR. – M., 1971. – P. 49–50.
9. Lurye Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial sewage. – M. : Chemistry, 1984. – 256 p.