

УДК 541.127: 542.943

ВПЛИВ НАДЛИШКУ ОСАДЖУВАЧА НА ОЧИЩЕННЯ Cr⁶⁺ ВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ**Шорохов М.М., Суворін О.В., Казаков В.В., Ожередова М.А.****INFLUENCE OF THE PRECIPITATOR ON THE PURIFICATION OF Cr⁶⁺-CONTAINING WASTE WATER FROM INDUSTRIAL FACTORIES****Shorokhov M.N., Suvorin O.V., Kazakov V.V., Ozheredova M.A.**

Досліджено вплив надлику та надлишку осаджувачів на ступінь очищення стічних вод промислових підприємств, які містять Cr⁶⁺. Показана можливість досягнення залишкових концентрацій Cr⁶⁺ в очищеній воді на рівні ГДК. Використання значних надлишків розчинів BaCl₂ та Pb(CH₃COO)₂ призводить до збільшення концентрацій побічних продуктів реакцій, що викликає необхідність додаткового очищення вод. Встановлено, що найбільш ефективним осаджувачем іонів Cr⁶⁺ з стічних вод є водний розчин Ba(OH)₂, а його надлишок – 30-50% від стехіометрично необхідного.

Ключеві слова: хромова кислота, осаджувач, надлишок, нейтралізація, залишкова концентрація, рівень ГДК.

Постановка проблеми. Сполуки шестивалентного хрому широко використовуються в сучасній промисловості. На сьогодні найважливішою сферою застосування цих сполук залишаються гальванічні виробництва, а саме, процеси хромування, хроматування, хімічного оксидування, хімічного травлення і пасивації різних металів і сплавів, травлення пластиків перед металізацією. Всі ці виробництва передбачають неминуче утворення великої кількості хромвмісних стічних вод: як відпрацьованих електролітів, так і промивних вод.

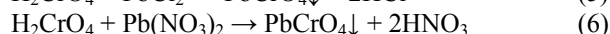
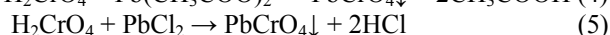
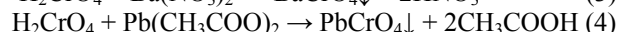
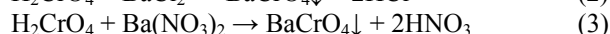
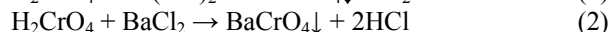
Всі сполуки Cr⁶⁺ токсичні й канцерогенні. В повітрі ГДК Cr⁶⁺ в перерахунку на CrO₃ становить від 0,01 до 5 мг/м³ в залежності від хромвмісної речовини [1]. Лімітуючий показник шкідливості для хрому - санітарно-токсикологічний, клас небезпеки - 3. У водопровідній воді (в окислювальних умовах) і особливо при обробці води такими реагентами як хлор і озон порівняно малотоксичний тривалентний хром окислюється в більш токсичний шестивалентний.

Для очищення водних розчинів від сполук Cr⁶⁺ використовується багато методів, в основі яких лежать різні фізико-хімічні процеси [2]. В даний час ці методи поділяють наступним чином: реагентний, електрокоагуляційний, гальванокоагуляційний,

іонообмінний, електро-флотажний, електродіаліз, зворотньоосмотичний і ультрафільтраційний, рідинної екстракції, дозованого випарювання, біологічний і ін.

Всі ці методи мають свої переваги та недоліки. Найбільш поширений на сьогодні реагентний метод вимагає використання великої кількості, часто дорогих, реактивів. В якості кінцевого продукту він дає, як правило, неліквідний шлам і стічні води з підвищеним солевмістом, а досягнення залишкової концентрації Cr⁶⁺ на рівні санітарних вимог – ускладнене [2, 4, 5].

Однак, незважаючи на перераховані недоліки, реагентний метод знешкодження стічних вод, що містять хром (VI) не втратив своєї актуальності. Так, наприклад, якщо в якості осаджувача використовувати водні розчини сполук Ba²⁺ (Ba(OH)₂, BaCl₂, Ba(NO₃)₂ та інші водорозчинні сполуки) або водорозчинних сполуки Pb²⁺ (Pb(CH₃COO)₂, PbCl₂, Pb(NO₃)₂ та ін.), то в результаті реакцій отримаємо важкорозчинні хромати барію або свинцю.



У таблиці наведено значення залишкових концентрацій CrO₃, отримані розрахунком з відомих значень добуток розчинності (ДР) при температурах 18÷25°C [5, 6] і які принципово можуть бути досягнуті при осадженні відповідними осаджувачами без врахування мольного співвідношення «осаджувач: Cr(VI) та наявності побічних продуктів реакцій (1 – 6). Використання солей Ba²⁺ (BaCl₂ або Ba(OH)₂) для осадження хромат-іона дозволяє

отримати залишкову концентрацію CrO_3 , яка приблизно в 13 разів вище значення ГДК для водойм (0,1 мг/л) [1]. При цьому концентрація Ba^{2+} менше ГДК для водойм (4 мг/л) в 2,3 рази.

Таблиця 1
Досяжні значення залишкових концентрацій CrO_3^-

Речовина, що осаджується	ДР	Остаточна концентрація, мг/л		
		CrO_3	Ba^{2+}	Pb^{2+}
BaCrO_4	$1,6 \cdot 10^{-10}$	1,26	1,74	-
PbCrO_4	$1,77 \cdot 10^{-14}$	0,013	-	0,028

При використанні для осадження хромат-іона солей Pb^{2+} залишкова концентрація CrO_3 нижче за значення ГДК в 7,7 разів. До того ж, концентрація Pb^{2+} знаходиться на рівні ГДК для водойм (0,03 мг/л) [1].

Мета. Для перевірки отриманих теоретичних результатів в даній роботі були проведені експериментальні дослідження щодо можливості досягнення зазначених залишкових концентрацій аніонів та катіонів при осадженні іонів CrO_4^{2-} водними розчинами солей $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCl_2 та $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Матеріали та результати дослідження. Експерименти проводили з модельними розчинами, які містять H_2CrO_4 з концентрацією 0,02% мас (97 мг/л $\text{Cr}(\text{VI})$), тобто з такою концентрацією, яка зазвичай існує в промивних водах електрохімічних виробництв. Як осаджувачі використовували близькі до насичених при 25°C водні розчини $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (4,7 % мас), BaCl_2 (27,2% мас) та $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (29,8% мас). Експерименти проводили при температурі 23 – 25°C. Після додавання до розчину H_2CrO_4 заданої кількості розчину осаджувача (від 50% недоліку до стехіометрично необхідної кількості до 3-ри кратного надлишку), отримані суспензії відстоювали та аналізували їх на

вміст залишкових концентрацій катіонів та аніонів за відомими методиками [7].

Результати виміру залишкової концентрації $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеній воді та розрахунку ступеня очищення в залежності від кількості подаваного осаджувача представлені на рис. 1 а, б.

Наведені дані свідчать, що остаточна концентрація $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеній воді на рівні 0,107 мг/л (при ГДК 0,1 мг/л) і ступень очищення води від $\text{Cr}(\text{VI})$ на рівні 99,89% досягаються при 20%-му надлишку, над стехіометрично необхідної кількості, розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Близькі концентрації $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеній воді та ступені очищення досягаються при використанні як осаджувач також розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$, але при його надлишку вже в 30 - 50%. При використанні як осаджувач розчину BaCl_2 ступень очищення води від $\text{Cr}(\text{VI})$ не перевищує 94,1% при використанні й 3 – 3,5 – разового надлишку розчину осаджувача. При цьому залишкова концентрація $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеній воді перевищує 5,7 мг/л, що, приблизно, в 60 разів більше норма ГДК.

Як свідчать дані рис. 2а, при використанні як осаджувач 20%-го надлишку розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, при якому досягається залишкова концентрація $\text{Cr}(\text{VI})$ на рівні ГДК, а залишкова концентрація CH_3COOH в очищеному розчині становить 16,5 мг/л, що перевищує рівень ГДК (0,2 мг/л) майже у 82 рази. При цьому залишкова концентрація $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ становить 158 мг/л, що 5300 разів перевищує рівень ГДК (0,03 мг/л в перерахунку на Pb^{2+}).

При стехіометричному співвідношенні Pb^{2+} : Cr^{6+} залишкова концентрація $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеному розчині становить 0,6 мг/л, що перевищує значення ГДК в 6 разів, а концентрація $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – 5,6 мг/л, що перевищує рівень ГДК майже в 160 разів. Тобто, такі розчини потребують додаткової очистки від сполук свинцю (II).

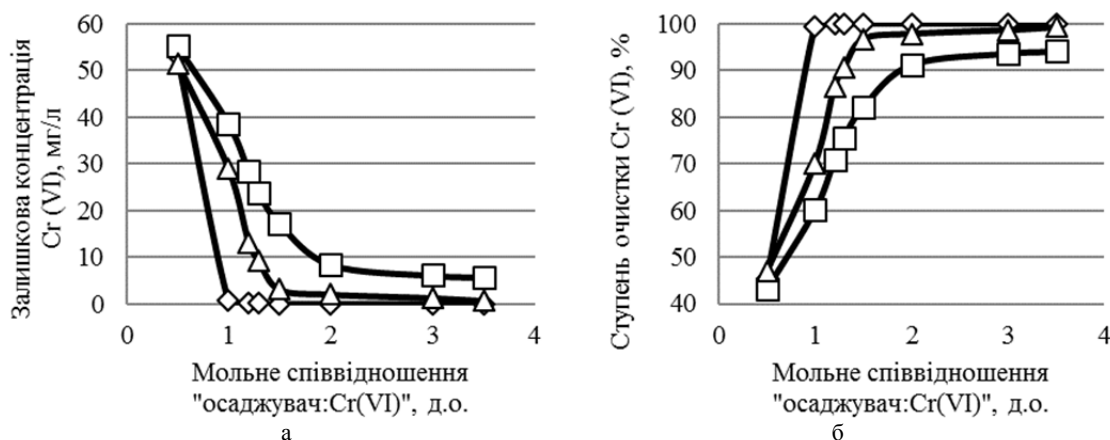


Рис. 1. Вплив мольного співвідношення «осаджувач:Cr(VI)» на залишкову концентрацію $\text{Cr}(\text{VI})$ в очищеній воді (а) та ступень очищення (б) при використанні як осаджувач розчинів:

□ – BaCl_2 , Δ – $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ◇ – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

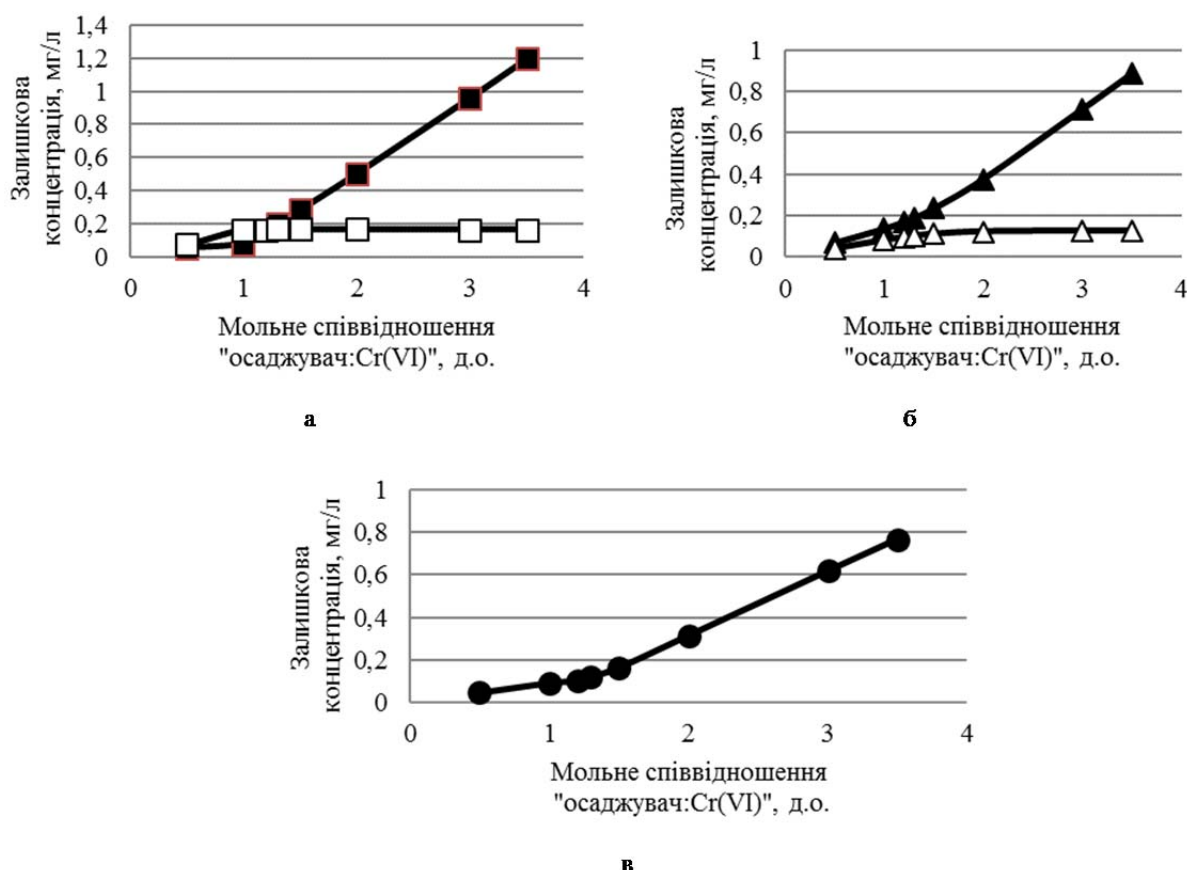


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації речовин від мольного співвідношення «осаджувач:Cr(VI)» після очищення води від Cr(VI) при використанні як осаджувач: а – розчин Pb(CH₃COO)₂, б – розчин BaCl₂, в – розчин Ba(OH)₂.
Вміст речовин: ■ - Pb(CH₃COO)₂, □ - CH₃COOH, ▲ - BaCl₂, Δ - HCl, ● - Ba(OH)₂.

При 3-ри разовому надлишку розчину BaCl₂, залишкова концентрація Ba²⁺ становить 71,4 мг/л, що майже в 18 разів перевищує рівень ГДК (4 мг/л), а концентрація Cr⁶⁺ нижча в 23 рази (ГДК=300 мг/л). Однак, при цьому далеко від значень ГДК залишкова концентрація Cr(VI).

При використанні як осаджувач розчину Ba(OH)₂ з надлишком над стехіометрично необхідною кількістю 50% для досягнення залишкової концентрації Cr(VI) на рівні ГДК, залишкова концентрація Ba²⁺ знаходиться на рівні 16,5 мг/л, що лише в 4 рази вище за рівень ГДК.

Недостатній ступень вилучення з водних розчинів Cr(VI) при використанні як осаджувач розчину BaCl₂ у всьому досліджуваному діапазоні надлишку, а також наявність значної залишкової концентрації іонів Pb²⁺ при використанні як осаджувач розчину Pb(CH₃COO)₂ є результатом негативного впливу кислотності утвореного середовища (рис. 3) [8].

Наявність лужного середовища, яке вже спостерігається при надлишку розчину Ba(OH)₂ в 50% сприяє зменшенню залишкової концентрації Cr(VI) в очищеній воді з розрахованої теоретично - 1,26 мг/л (таблиця 1) до 0,11 мг/л.

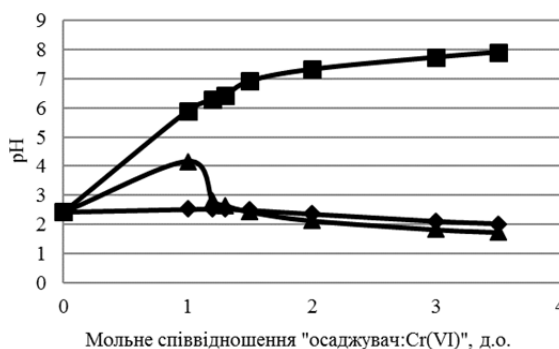


Рис. 3. Зміна pH середовища від надлишку розчину осаджувача:
■ – розчин Ba(OH)₂, ▲ – розчин BaCl₂, ◆ – розчин Pb(CH₃COO)₂

Висновки. Проведеними дослідженнями на модельних розчинах, які імітують промивні води процесів електрохімічного хромування металевих виробів, показана доцільність використання насичених водних розчинів Ba(OH)₂ для хімічного осадження іонів Cr(VI). Встановлено, що для досягнення залишкової концентрації хромат-іонів на рівні ГДК достатньо надлишку розчину Ba(OH)₂ 30 – 50% над стехіометрично необхідною кількістю.

Використання в якості осаджувачів насичених розчинів BaCl_2 не дозволяє отримати необхідного ступеня видалення Cr(VI) у всьому дослідженому інтервалі надлишків. Використання як осаджувача насичених водних розчинів $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, хоч і дозволяє досягти залишкової концентрації Cr(VI) на рівні норм ГДК, але наявність в розчинах після очищення значних залишкових концентрацій Pb^{2+} та CH_3COOH , потребує їх додаткового очищення.

Література

1. Беспамятов Г. П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Г. П. Беспамятов, Ю. А. Кротов // Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус, 2002. – 352 с.
3. Виноградов С. С. О положительных и отрицательных сторонах электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод / Виноградов С. С., Кругликов С. С. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. 16. – № 1. – С. 46 - 47.
4. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье - М.: Химия, 1979. – С 92 – 101. Режим доступа: <http://www.chemport.ru/data/data11.shtml>
5. Гусеева А. Ф. Справочник по общей и неорганической химии / Гусеева А. Ф., Закс Е. В. - Екатеринбург: УГУ им. А.М. Горького, 2001 - 239 с.
6. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: Справочник. Под ред. Р. А. Лидина. – изд 3-е, стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
7. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с.
8. Авербух Т. Д. Технология соединений хрома. Изд. 2-е, испр. / Т. Д. Авербух, П. Г. Павлов – Л.: Химия, 1973 – 336 с.
9. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н. С. Ахметов, М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.

References

1. Bepamiatov H. P. Predelno-dopustymye kontsentratsyy khymicheskyykh veshchestv v okruzhaiushchei srede. Spravochnyk / H. P. Bepamiatov, Yu. A. Krotov // L.: Khymiya, 1985. – 528 s.
2. Vynogradov S. S. Ekologicheskyy bezopasnoe halvanicheskoye proyzvodstvo. Pod red. prof. V. N. Kudriavtseva. Yzd. 2-e, pererab. y dop.; M.: Hlobus, 2002. – 352 s.
3. Vynogradov S. S. O polozhytelnykh y otrytatelnykh storonakh elektro- y halvanokoahulyatsyonnykh metodov ochystky stochnykh vod / Vynogradov S. S., Kruhlykov S. S. // Halvanotekhnika y obrabotka poverkhnosti. – 2008. – T. 16. – № 1. – S. 46 - 47.
4. Spravochnyk po analyticheskoi khymii / Yu. Yu. Lure - M.: Khymiya, 1979. – S 92 – 101. Rezhym dostupu: <http://www.chemport.ru/data/data11.shtml>
5. Huseeva A. F. Spravochnyk po obshchei y neorhanycheskoi khymii / Huseeva A. F., Zaks E. V. - Ekaterynburh: UHU ym. A.M. Horkoho, 2001 - 239 s.
6. Lydyn R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. Konstanty neorhanycheskyykh veshchestv: Spravochnyk. Pod red. R. A. Lydyna. – yzd 3-e, stereotyp. – M.: Drofa, 2008. – 685 s.

7. Lure Yu. Yu. Analyticheskaya khymiya promyshlennykh stochnykh vod / Yu. Yu. Lure – M.: Khymiya, 1984. – 448 s.
8. Averbukh T. D. Tekhnologiya soedyneni khroma. Yzd. 2-e, uspr. / T. D. Averbukh, P. H. Pavlov – L.: Khymiya, 1973 – 336 s.
9. Akhmetov N. S. Obshchaia y neorhanycheskaia khymiya. – 2-e yzd., pererab. y dop. / N. S. Akhmetov, M.: Vysshaya shkola, 1988. – 640 s.

Шорохов М. М., Суворин А. В., Казаков В.В., Ожередова М. А. Влияние избытка осадителя на очистка Cr^{6+} содержащих сточных вод промышленных предприятий

Исследовано влияние недостатка и избытка осадителей на степень очистки сточных вод промышленных предприятий содержащих Cr^{6+} . Показана возможность достижения остаточных концентраций Cr^{6+} в очищенной воде до уровня ПДК. Использование значительных избытков растворов BaCl_2 и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ приводит к увеличению концентрации побочных продуктов реакций, вызывает необходимость дополнительной очистки вод. Установлено, что наиболее эффективным осадителем ионов Cr^{6+} из сточных вод является водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а его избыток - 30-50% от стехиометрически необходимого количества.

Ключевые слова: хромовая кислота, осадитель, избыток, нейтрализация, остаточная концентрация, уровень ПДК.

Shorokhov M. N., Suvorin O. V., Kazakov V. V., Ozheredova M. A. Influence of the precipitator on the purification of Cr^{6+} -containing wastewater from industrial factories

The effect of deficiency and excess of precipitants on the level of sewage treatment of industrial enterprises containing Cr^{6+} has been investigated. The possibility of reaching the residual concentrations of Cr^{6+} in purified water to the level of maximum permissible concentration is shown. The using of significant excess solutions of BaCl_2 and $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ leads to an increase in the concentrations of reactions by-products, causing the need for additional water purification. It has been established that the most effective precipitant of Cr^{6+} ions from waste water is the aqueous solution of $\text{Ba}(\text{OH})_2$, and its excess is 30-50% of the stoichiometrically required amount.

Keywords: chromic acid, precipitant, excess, neutralization, residual concentration, level of maximum allowable concentration.

Шорохов Михайло Миколайович – аспірант кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.

Суворин Олександр Вікторович – д. т. н., професор, завідувач кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. tnre.sti.2014@gmail.com

Казаков Валентин Васильович – д. т. н., доцент, професор кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. tnre.sti.2014@gmail.com

Ожередова Марина Анатоліївна – к. т. н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії і екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля. ozheredovama@ukr.net

Рецензент: д.т.н., проф. **Глікін М.А.**