

УДК 628.543

Л.А. Фролова^а, *А.А. Пивоваров*^а, *Л.Б. Анисимова*^б, *З.Н. Якубовская*^а, *А.И. Якубовский*^б**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТНЫМ МЕТОДОМ**^а ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр^б Институт проблем природопользования и экологии НАНУ, г. Днепр

Представлены результаты исследования процесса очистки хромсодержащих сточных вод ферритным методом. В качестве модельных растворов использовались растворы хром(III) сульфата и феррум(II) сульфата. Предложено схему гидротермальной ферритизации в системе $Fe^{2+}-Cr^{3+}-SO_4^{2-}-OH^-$. Установлено, что остаточное содержание катионов Cr^{3+} в фильтрате практически не зависит от соотношения (К) исходной концентрации катионов Fe^{2+} к исходной концентрации катионов Cr^{3+} , тогда как остаточное содержание катионов Fe^{2+} возрастает с увеличением К. Зависимость между кажущимся объемом осадка и его магнитными характеристиками определяется степенью кристалличности осадка и его фазовым составом. Наибольшая магнитная восприимчивость осадка соответствует $K=18-20$ за счет образования нестехиометрических хромитов. Эффективное удаление ионов Cr^{3+} (около 99%) было достигнуто во всем диапазоне соотношений катионов. Оптимальные условия обработки: время 60 минут, температура 65°C. Магнитная восприимчивость получаемого осадка коррелирует с кажущимся объемом осадка. На зависимостях магнитной восприимчивости и кажущегося объема осадка от величины К обнаружено два экстремума при $K=1$ и $K=19$. Для $K=1$ фазовый состав соответствует $CrFeO_3$, $K=19$ соответствует образованию хромита $Cr_{3-x}Fe_xO_4$. Результаты показали, что ферритизация проходит с высокой степенью. При этом получаемые шламы магнитные, плотные, легко отделяемые от фильтрата.

Ключевые слова: хром(III), железо(II), очистка, ферритизация, магнитные свойства, феррит, хромит, шпинель.

Введение

В технологических процессах цветной металлургии, машиностроения, а также электронной, химической, электротехнической промышленности образуются значительные количества отработанных электролитов с высокой концентрацией хрома. Высокосконцентрированные элюаты требуют утилизации при регенерации катионитных фильтров в схемах очистки хромсодержащих сточных вод. Их обезвреживание традиционными методами не позволяет достичь высокой степени очистки и делает практически невозможным извлечение хрома из полиметаллического шлама. Образующийся осадок после захоронения несет потенциальную угрозу окружающей среде, поскольку соединения хрома(III), а особенно хрома(VI), токсичны для человека и животных. Их сброс в гидросферу без предварительного восстановления категорически зап-

решен. Поэтому очистка сточных вод от трех- и шестивалентного хрома очень актуальна.

Разработка современных технологий и интенсификация имеющихся методов очистки сточных вод от катионов хрома привлекает внимание многих исследователей.

Для извлечения тяжелых металлов используют мембранные [1], сорбционные [2], реагентные [3], биохимические [4], электрохимические [5] методы. Традиционными технологиями очистки являются реагентные. Это объясняется простотой аппаратного оформления, возможностью очистки концентрированных сточных вод, эффективным совместным удалением различных катионов в присутствии большого количества органических веществ. В качестве реагентов используют гидроксид кальция, сульфид натрия, феррохромовый шлак, доменный шлак, пирит, магнитные оксиды железа, фосфаты [6–9]. В

таких случаях повторное использование ценных компонентов в цикле производства практически исключено. Основным методом обезвреживания таких отходов является захоронение их на специальных площадках.

Перспективным является использование технологий, основанных на образовании в щелочной среде ферритов, имеющих выраженные магнитные свойства и кристаллическую структуру шпинели. Такие осадки после специальной обработки находят широкое применение в качестве пигментов, поскольку железохромовые пигменты обладают антикоррозионными и магнитными свойствами. Кроме того, фильтрация и отделение таких осадков от растворов значительно ускоряется.

Несмотря на имеющиеся исследования в области ферритизации хромсодержащих систем, некоторые вопросы не раскрыты и являются дискуссионными. В литературе имеются многочисленные данные, касающиеся утилизации растворов, содержащих хром [10–12]. Авторы [10] исследовали оптимальные условия очистки разбавленных металлосодержащих сточных вод ферритным методом и предложили значения pH 9–12, $Fe^{2+}/Me^{n+}=10-20$, температура 60–80°C. Предложенный процесс основан на добавлении ионов Fe^{2+} к сточным водам, подщелачивании среды с образованием гидроксида железа и частичное окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} путем барботирования воздуха. Этот процесс приводит к образованию ферритового осадка с магнитными свойствами. Кроме того, рентгенофазовый анализ и измерения магнитной восприимчивости показали хорошие магнитные свойства ферритового осадка, образовавшегося как побочный продукт процесса.

В работе [3] приводятся результаты осаждения хрома из отработанного дубильного раствора с использованием промышленных щелочных хвостов, эффективность удаления сравнивается с результатами, полученными с использованием традиционных химических веществ NaOH, CaO и MgO. Для обеспечения степени очистки 99,9% время отстаивания составляло 23 часа, вследствие больших объемов образующегося осадка. Авторы [11] изучали формирование шпинельной структуры при мольном соотношении

$\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Cr^{3+}}} = 6,25$ путем окисления суспензии

нитрат-ионом при температуре 80°C. Установлено [12], что при низком содержании хрома $0,09 < x < 0,59$ формируется нормальная шпинель $Cr_xFe_{3-x}O_4$, при $x > 0,59$ образуется двухфазная

система: нестехиометрические хромиты и оксиды железа.

Цель данной работы – изучение оптимальных условий очистки высококонцентрированных хром- и железосодержащих электролитов ферритным методом, фазового состава образующихся осадков, определение их магнитных характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали сульфат железа(II) семиводный ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), сульфат хрома(III) восемнадцативодный ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), гидроксид натрия (NaOH). Все реактивы квалификации «х.ч.». Модельные растворы готовили на основе сульфата хрома(III) и сульфата железа(II) с концентрацией 0,5 моль/л. Изучалось влияние температуры, соотношения катионов и продолжительности процесса на остаточную концентрацию ионов хрома и железа в модельных растворах.

Соотношение катионов рассчитывали по формуле

$$K = \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Cr^{3+}}}, \quad (1)$$

где $C_{Fe^{2+}}$ – концентрация катионов Fe^{2+} моль/л; $C_{Cr^{3+}}$ – концентрация катионов Cr^{3+} моль/л.

Значения K составляли 1,0; 1,5; 2,3; 4,0; 9,0; 11,5; 15,7; 19,0; 24,0.

Температуру поддерживали постоянной при помощи термостата УТ-5. Эксперименты проводили в термостатируемой ячейке при температурах 15, 30, 60, 70, 80, 90°C. Концентрацию катионов хрома в растворе определяли фотометрически с помощью фотоколориметра КФК–2, катионов железа – перманганатометрически. Фазовый состав осадков изучали с помощью дифрактометра ДРОН–2.0 с Co– K_α излучением. Относительную магнитную восприимчивость проб определяли по приросту индуктивности катушки при внесении в ее рабочий объем образца суспензии феррита [13].

Для изучения гетерогенных равновесий в водно-солевых системах с участием малорастворимых соединений использовали метод измерения кажущегося объема. Методика проведения исследования описана в [14]. Она состоит в постановке серии опытов, в которых на постоянное во всех опытах суммарное количество катионов и задается определенное количество осадителя при одинаковом общем объеме раствора. По данным анализа растворов строились диаграммы состав системы – остаточные кон-

центрации катионов в растворе и зависимость состав системы – кажущаяся высота осадка.

Модельные растворы сульфата железа и хрома (5 мл) смешивались в определенном соотношении ($K=1...24$) и осаждали 1 М раствором NaOH. Далее суспензию нагревали до необходимой температуры (60–90°C) и поддерживали ее постоянной. Время ферритизации определяли измерением величины окислительно-восстановительного потенциала иономером. После окончания процесса ферритообразования измеряли магнитные характеристики суспензии, кажущийся объем осадка. Среднюю скорость уплотнения осадка определяли по формуле

$$V_{\text{cp}} = \frac{\Delta V}{\Delta \tau}, \quad (2)$$

где ΔV – изменение объема осадка за промежуток времени, cm^3 , $\Delta \tau$ – выбранный промежуток времени, мин.

Осадок отделяли от маточного раствора, промывали до отрицательной реакции на сульфат-ион, сушили при 180°C и определяли фазовый состав. В фильтрате определяли остаточные концентрации хрома и железа по методикам, описанным выше. Число параллельных опытов составляло 3–5. Воспроизводимость результатов экспериментов удовлетворительная.

Первая часть исследований была посвящена установлению влияния температуры на магнитные характеристики суспензии (рис. 1).

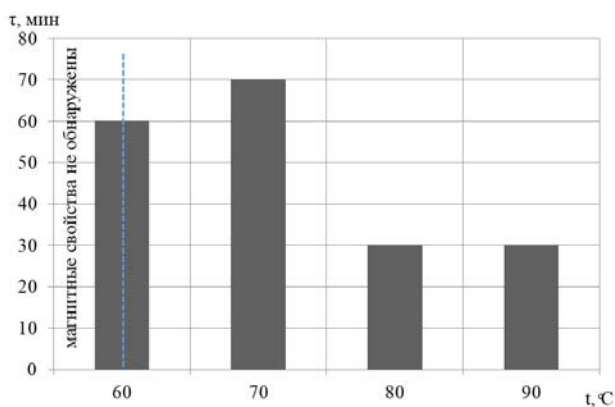
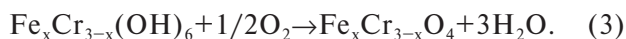
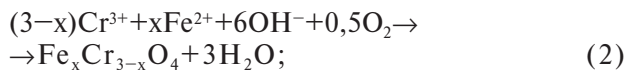


Рис. 1. Зависимость времени ферритизации от температуры

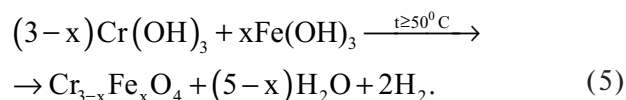
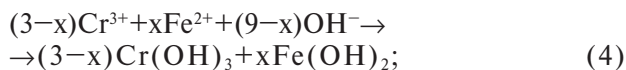
Для всех рассматриваемых соотношений кривые имеют сходный характер. Магнитные свойства суспензия начинает проявлять при температуре 60°C. Причем, зависимость времени ферритизации носит экстремальный характер.

На первом участке 60–70°C растёт, что можно объяснить уменьшением растворимости кислорода с увеличением температуры. Можно предположить следующую схему ферритизации в щелочной среде при температурах до 65°C:



Продуктами являются ферриты или хромиты в зависимости от значения x [12].

При дальнейшем увеличении температуры время ферритизации уменьшается в два раза. Можно предположить, что проходит окисление по реакции:



На втором этапе были выполнены эксперименты по установлению зависимости остаточных концентраций хрома и железа в растворах от соотношения K после нагревания (таблица). Поскольку использование щелочного агента приводит к практически полному осаждению катионов в виде соответствующих малорастворимых гидросококомплексов, ионы металлов в фильтрате должны отсутствовать. Экспериментальные данные показывают, что остаточные концентрации хрома во всем диапазоне изменения K низки и не зависят от него. Остаточные концентрации катионов железа увеличиваются с увеличением K , что, прежде всего, обусловлено образованием аморфных коллоидных осадков соединений трехвалентного железа, не обладающих магнитными свойствами (рис. 2).

В таблице приведены результаты измерений скорости уплотнения осадков, которые были получены в течение 70 мин отстаивания при различных соотношениях $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

Известно, что средняя скорость уплотнения осадков соответствует степени кристалличности и намагниченности продукта, образование ферритов приводит к уменьшению объема осадка в 1,5–2,0 раза [15]. Полученные зависимости стали основой для установления корреляции между высотой осадка и его магнитными характеристиками (рис. 3). Кривые 1 и 2 на ри-

Характеристики процесса ферритизации, проведенного при разных значениях К

К	Время, мин	t, °C	Степень очистки, %		Кажущаяся высота слоя осадка, см		V _{ср} , см ³ /мин
			катионов железа	катионов хрома	1 час	1 сутки	
1,0	30	80	100	99,92	8,7	5,2	0,119
1,5	30	80	100	99,86	9,5	7,5	0,049
2,3	30	80	99,32	99,84	9,2	7,4	0,081
4,0	30	80	98,80	99,80	9,2	6,3	0,168
9,0	30	80	96,64	99,84	10,2	5,8	0,038
11,5	30	80	77,20	99,86	9,0	5,4	0,057
15,7	30	80	71,60	99,88	9,4	6,2	0,092
19,0	40	80	74,40	99,92	8,9	5,0	0,201
24,0	30	80	71,20	99,84	9,6	6,6	0,092

сунке 3 имеют сходный характер кривой – с двумя максимумами.

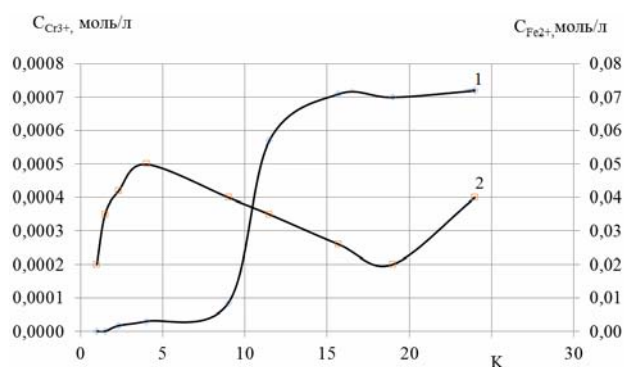


Рис. 2. Зависимость остаточных концентраций катионов в фильтрате в зависимости от соотношения исходных концентраций катионов (К): 1 – концентрация катионов железа(II); 2 – концентрация катионов хрома(III); t=80°C

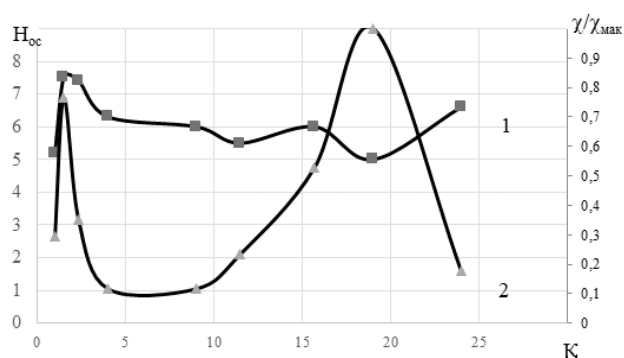


Рис. 3. Зависимость характеристик осадка от соотношения исходных концентраций катионов (К): 1 – высота осадка, см (время отстаивания 24 ч); 2 – относительная магнитная восприимчивость

Магнитные свойства осадок проявляет во всем исследуемом диапазоне. Однако на графиче

ке обнаруживается два пика: первый при К=1,5, второй – при К=19. По данным рентгенофазового анализа (рис. 4), первый пик на рис. 4 соответствует образованию смеси гидрохромита $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и хромита FeCrO_3 , второй – образованию шпинельной структуры типа $\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.

Степень окисления железа в хромите рав-

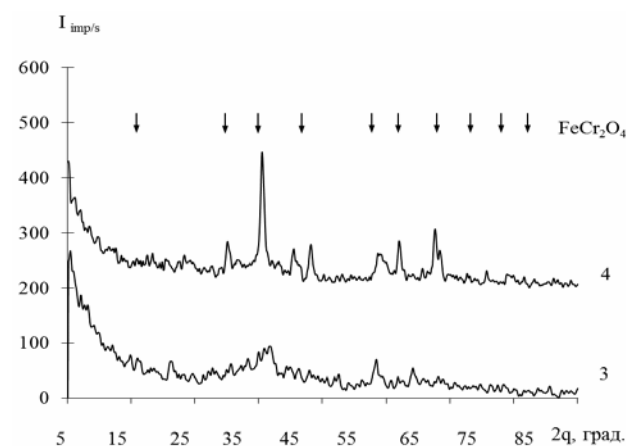
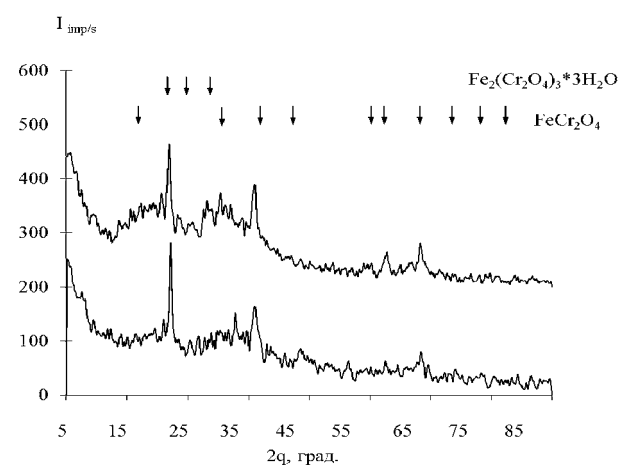


Рис. 4. Рентгенограммы образцов при разных значениях К: 1 – К=1; 2 – К=1,5; 3 – К=9; 4 – К=19

на трем, а в феррите равна двум, при этом формирование $\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ происходит по механизму образования магнетита.

Для осаждения общих ионов трехвалентного металла (Cr^{3+} и Fe^{3+}) в форме соединения ферритового типа весовое соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ изменялось в диапазоне от 2 до 7. Этим объясняется высокая степень ферритизации суспензии. Дальнейшее снижение магнитных свойств объясняется образованием аморфных соединений по типу магнетита.

Таким образом, в работе показана возможность эффективного выделение катионов хрома из концентрированных электролитов. Основными преимуществами процесса являются: удаление хрома с высокой степенью (99,8%), небольшие объемы полученных магнитных осадков, быстрое разделение суспензий за счет магнитных свойств осадка.

Выводы

1. Показано эффективное удаление катионов хрома за счет образования ферритов и хромитов. Степень очистки от катионов хрома составляет 99%.

2. Максимальные магнитные характеристики наблюдаются при соотношении катионов 18–25, соответствующему образованию $\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ по механизму магнетита.

3. Фазовый состав осадка при $K=1-1,5$ – гидрохромиты ($\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и хромиты состава FeCrO_3 , при $K=18-25$ – шпинели с общей формулой $\text{Cr}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Religa P., Kowalik-Klimczak A. Effect of interaction between anionic surfactants and poly(piperazine-amide) nanofiltration membranes used for chromium(III) recovery from saline solution // *Water Sci. Technol.* – 2015. – Vol.72. – No. 10. – P.1803-1809.
2. Adsorption characteristics of bio-adsorbent on chromium(III) in industrial wastewater / Lu Z., Wang H., Li J., Yuan L., Zhu L. // *Water Science and Technology.* – 2015. – Vol.72. – No. 7. – P.1051-1061.
3. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization / Wang D., He S., Shan C., Ye Y., Ma H., Zhang X., Zhang W., Pan B. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2016. – Vol.316. – P.169-177.
4. Sarkar M., Rahman A.K.M.L., Bhoumik N.C. Remediation of chromium and copper on water hyacinth (*E. crassipes*) shoot powder // *Water Resources and Industry.* – 2017. – Vol.17. – P.1-6.
5. Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M. Simultaneous removal of chromium and organic pollutants in tannery wastewater by electroprecipitation technique // *Korean Journal of Chemical Engineering.* – 2007. – Vol.24. – No. 5. – P.730-735.
6. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent / Albadarin A.B., Mangwandi C., Al-Muhtaseb A.H., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M. // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – Vol.179. – P.193-202.
7. Frolova L., Shuvalov V. The technology of obtaining complex anticorrosive pigments from zinc-containing waste water // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2013. – Vol.7. – No. 2. – P.235-239.
8. Frolova L., Pivovarov A. Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2016. – Vol.10. – No. 2. – P.209-212.
9. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation / Barrado E., Prieto F., Vega M., Fernandez-Polanco F. // *Water Research.* – 1998. – Vol.32. – P.3055-3061.
10. Almeida M.A.F., Boaventura R.A.R. Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study // *Waste Management.* – 1998. – Vol.17. – No. 4. – P.201-209.
11. Tamaura Y., Rasyid U., Katsura T. Formation of a chromium-bearing ferrite, $\text{Cr}_{0,42}\text{Fe}_{2,56}\text{O}_{4,00}$, in aqueous suspension by nitrate oxidation // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 1980. – P.2125-2128.
12. Characterisation of solid residues obtained on removal of Cr from waste water / Barrado E., Prieto F., Medina J., Lopez F.A. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2002. – Vol.335. – No. 1. – P.203-209.
13. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-парра, ферро-антиферро и ферромагнетиков. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
14. Тананаев Н.А. Дробный анализ: Качественные реакции и анализ неорганических соединений дробным методом. – М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1950. – 248 с.
15. Радовенчик В.М., Иваненко О.И. Інтенсифікація процесу відділення осаду при очищенні води феритним методом // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2002. – № 5. – P.263-265.

Поступила в редакцию 06.05.2017

THE EXTRACTION OF CHROMIUM (III) FROM CONCENTRATED SOLUTIONS BY FERRITE METHOD

L.A. Frolova ^a, A.A. Pivovarov ^a, L.B. Anisimova ^b,
Z.N. Yakubovskaya ^a, A.I. Yakubovskii ^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Institute of Nature and Ecology, Dnipro, Ukraine

The results of the investigation of the process of purification of chromium-containing wastewater by ferrite method are presented. Aqueous solutions of chromium (III) sulfate and iron (II) sulfate are used as test solutions. A scheme of hydrothermal ferritization in the system $Fe^{2+}-Cr^{3+}-SO_4^{2-}-OH^-$ is proposed. It is established that the residual content of Cr^{3+} cations in a filtrate is practically independent of the ratio (K) of the initial concentration of Fe^{2+} cations to the initial concentration of Cr^{3+} cations, whereas the residual content of Fe^{2+} cations increases with increasing K . The relationship between the apparent volume of the sediment and its magnetic characteristics is determined by the degree of crystallinity of the precipitate and its phase composition. The highest magnetic susceptibility corresponds to $K=18-20$ due to the formation of nonstoichiometric chromites. Effective removal of Cr^{3+} ions (about 99%) is achieved over the entire range of cations ratio. The optimal conditions of the treatment are as follows: duration of 60 min and temperature of 65°C. The magnetic susceptibility of the obtained precipitate correlates well with the apparent volume of the sediment. There are two extrema on the dependences of magnetic susceptibility and apparent volume of the sediment on the value K , these extrema correspond to $K=1$ and $K=19$. For $K=1$, the phase composition is attributed to $CrFeO_3$; the value $K=19$ is related to the formation of chromite $Cr_{3-x}Fe_xO_4$. The results show that the ferritization occurs with a high degree. The obtained sludge is magnetic, dense, and easily separable from the filtrate.

Keywords: chromium(III); iron(II); purification; ferritization; magnetic properties; ferrite; chromite; spinel.

REFERENCES

1. Religa P., Kowalik-Klimczak A. Effect of interaction between anionic surfactants and poly(piperazine-amide) nanofiltration membranes used for chromium(III) recovery from saline solution. *Water Science and Technology*, 2015, vol. 72, no. 10, pp. 1803-1809.
2. Lu Z., Wang H., Li J., Yuan L., Zhu L. Adsorption characteristics of bio-adsorbent on chromium(III) in industrial wastewater. *Water Science and Technology*, 2015, vol. 72, no. 7, pp. 1051-1061.
3. Wang D., He S., Shan C., Ye Y., Ma H., Zhang X., Zhang W., Pan B. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, vol. 316, pp. 169-177.
4. Sarkar M., Rahman A.K.M.L., Bhounik N.C. Remediation of chromium and copper on water hyacinth (*E. crassipes*) shoot powder. *Water Resources and Industry*, 2017, vol. 17, pp. 1-6.
5. Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M. Simultaneous removal of chromium and organic pollutants in tannery wastewater by electroprecipitation technique. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 24, no. 5, pp. 730-735.
6. Albadarin A.B., Mangwandi C., Al-Muhtaseb A.H., Walker G.M., Allen S.J., Ahmad M.N.M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 179, pp. 193-202.
7. Frolova L., Shuvalov V. The technology of obtaining complex anticorrosive pigments from zinc-containing waste water. *Chemistry & Chemical Technology*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 235-239.
8. Frolova L., Pivovarov A. Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 209-212.
9. Barrado E., Prieto F., Vega M., Fernandez-Polanco F. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. *Water Research*, 1998, vol. 32, pp. 3055-3061.
10. Almeida M.A.F., Boaventura R.A.R. Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study. *Waste Management*, 1998, vol. 17, no. 4, pp. 201-209.
11. Tamaura Y., Rasyid U., Katsura T. Formation of a chromium-bearing ferrite, $Cr_{0.42}Fe_{2.56}O_{4.00}$, in aqueous suspension by nitrate oxidation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1980, pp. 2125-2128.
12. Barrado E., Prieto F., Medina J., Lopez F.A. Characterisation of solid residues obtained on removal of Cr from waste water. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, vol. 335, pp. 203-209.
13. Vonsovski S.V., *Magnetizm. Magnitnye svoistva dia-para, ferro-antiferro i ferromagnetikov* [Magnetism: magnetic properties of diamagnetic, paramagnetic, antiferromagnetic and ferromagnetic]. Nauka, Moscow, 1971. 1032 p. (in Russian).
14. Tananaev N.A., *Drobnyi analiz: kachestvennye reaktsii i analiz neorganicheskikh soedinenii drobnym metodom* [Fractional analysis: qualitative reactions and analysis of inorganic compounds by fractional method]. Gosudarstvennoe nauchno-tekhicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury Publishers, Moscow, 1950. 248 p. (in Russian).
15. Radovenchyk V.M., Ivanenko O.I. Intensyfikatsiya protsesu vydilennya osadu pry ochyshchenni vody ferytnym metodom [The intensification of sediment formation in water purification by ferrite method]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2002, no. 5, pp. 263-265. (in Ukrainian).