

---

# КОРОТКІ ПОВІДОМЛЕННЯ

---

---

УДК 678.65.41.21

Б. І. Мельников, С. І. Виходцев, Ш. З. Гареев, Н. П. Макаренко

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ХРОМВМІЩУЮЧИХ СТІЧНИХ ВОД І ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»*

Вивчено процес очистки хромвміщуючих стічних вод та водних розчинів у результаті відновлення Cr (VI) до Cr (III) за допомогою карбамідоформальдегідної смоли. Визначені оптимальні параметри процесу.

*Ключові слова: стічна вода, карбамідоформальдегідна смола, відновлення, хром.*

Б. И. Мельников, С. И. Выходцев, Ш. З. Гареев, Н. П. Макаренко

*Государственное высшее учебное заведение  
«Украинский государственный химко-технологический университет»*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Изучен процесс очистки хромсодержащих сточных вод и водных растворов в результате восстановления Cr (VI) до Cr (III) с помощью карбамидоформальдегидной смолы. Определены оптимальные параметры процесса.

*Ключевые слова: сточная вода, карбамидоформальдегидная смола, восстановление, хром.*

В. I. Melnikov, S. I. Vykhodtsev, S. Z. Gareyev, N. P. Makarchenko

*State higher education institution  
«Ukrainian State University of Chemical Engineering»*

## INVESTIGATIONS OF THE PURIFICATION PROCESS OF THE CHROME-CONTAINING SEWAGE WATERS AND WATER SOLUTIONS

The purification process of the chrome-containing sewage waters and water solutions resulting from the reduction of Cr (VI) to Cr (III) by means of carbamide-formaldehyde resin has been studied. The best parameters of the process have been determined.

*Key words: sewage water, carbamide-formaldehyde resin, reduction, chrome.*

Одною з головних причин забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених комунально-побутових та промислових стічних вод. Забруднення природних вод здійснюється через систему міської каналізації.

Значний збиток водним екосистемам наносять забруднення вод солями важких металів, наприклад солі хрому.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Методи очистки стічних вод, де знаходиться сполучення хрому (VI), базуються на відновленні його до Cr (III) з наступним осадженням у вигляді гідроксиду в лужному середовищі (Виходцев, 1991; Мельников, 2006).

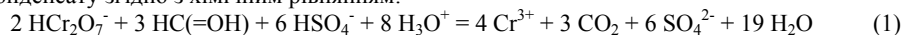
На кафедрі «Технології неорганічних речовин та екології» Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» проводяться дослід-

---

© Мельников Б. І., Виходцев С. І., Гареев Ш. З., Макаренко Н. П., 2010

дження з очистки хромвміщуючих стічних вод гальванічних виробництв реагентним методом, а також за допомогою карбамідоформальдегідної смоли (КФС).

Очистку кислих хромвміщуючих стічних вод з концентрацією Cr (VI) 0,05 кг/м<sup>3</sup> проводили завдяки процесу відновлення Cr (VI) до Cr (III) водним розчином карбамідоформальдегідного конденсату згідно з хімічним рівнянням:



### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Нами встановлено, що сорбційна здатність утворюваної карбамідоформальдегідної смоли (КФС) по відношенню до іонів Cr (III) дуже залежить від структури утворюваного первинного карбамідоформальдегідного конденсату і розміру часток КФС ( $< 1 \cdot 10^{-7}$  м). Для одержання КФС з максимальним вмістом часток вказаного розміру синтезовано 52,6 % водний розчин первинного карбамідоформальдегідного конденсату. Його одержували за допомогою реакції гідроксиметилування карбаміду водним розчином у лужному середовищі при рН = 8,5, температурі 363 К протягом 3600 с. Мольне співвідношення формальдегід:карбамід склало 2,2:1. Одержаний за цими умовами первинний карбамідоформальдегідний конденсат складається, в основному, з сим-диметилкарбаміду, частково монOMETИЛОЛКАРБАМІДУ і характеризується лінійною структурою, і згідно з рівнянням Ребіндера-Шукіна є дуже стійким у водних розчинах. У табл. 1 подані умови синтезу водного розчину первинного карбамідоформальдегідного конденсату.

Таблиця 1

#### Умови синтезу водного розчину первинного карбамідоформальдегідного конденсату

№ п/п	Вміст компонентів, кг/м <sup>3</sup>		n <sub>ф</sub> /n <sub>к</sub>	Вміст твердої фази в розчині, %	рН	Т, К	τ, с
	Карбамід	формальдегід					
1	0,45	0,81	1,62	56,2	8,5	363	3600
2	0,50	0,81	1,47	58,0	8,5	363	3600
3	1,00	2,44	2,20	52,6	8,5	363	3600
4	1,00	1,63	1,48	58,0	8,5	363	3600
5	0,90	2,44	2,46	51,6	8,5	363	3600

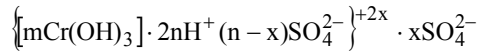
Водний розчин первинного карбамідоформальдегідного передконденсату містить надмірну кількість (5–10 % мас.) вільного формальдегіду, згідно з рівнянням (1) відновлюючи Cr (VI) в Cr (III).

Для визначення впливу рН середовища, часу процесу, співвідношення реагуючих компонентів на швидкість відновлення Cr (VI) до Cr (III) було проведено комплекс експериментальних досліджень.

Встановлено, що залишкова кількість Cr (VI), яка дорівнює ГДК, досягається при відновлення хромвміщуючих стоків 52,6 % водним розчином первинного карбамідоформальдегідного конденсату за такими параметрами: рН = 1–1,5; Т = 298 К; τ = 1200 с; співвідношення Cr (VI) : CH<sub>2</sub>O = 1 : 9.

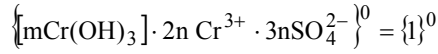
За даних параметрів ступінь відновлення Cr (VI) в Cr (III) складала 99,8 %. З урахуванням посилення вимог до залишкових концентрацій шестивалентного хрому в стічних водах ( $C_{\text{зал.}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>3</sup>) було збільшено час відновлення до 3600 с. При цьому ступінь відновлення Cr (VI) до Cr (III) буде складати 99,9 %. Обчислена константа швидкості реакції відновлення Cr (VI) до Cr (III) за цих умов дорівнює  $8,15 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а коефіцієнт кореляції дорівнює 0,989. В табл. 2 наведено показники процесу відновлення. Подальшу очистку стічних вод від Cr (III) проводили шляхом спільного осадження з утвореною КФС. Визначено, що утворення КФС проходить за таких умов: рН = 1, Т = 298 К, τ = 3600 с.

Відомо, що при відновленні Cr (VI) до Cr (III) та появи міцел Cr(OH)<sub>3</sub> у кислому середовищі потенціаловизначальними іонами будуть катіони водню.

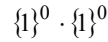


Додавання лугу призводить до зміни міцели гідроксиду хрому при досягненні ізоелектричної точки (рН = 8) з подальшими стадіями агрегації, утворення пластівців та осадження.

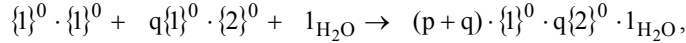
**I стадія** – зміна міцели гідроксиду хрому:



**II стадія** – агрегація міцели Cr(OH)<sub>3</sub> між собою:

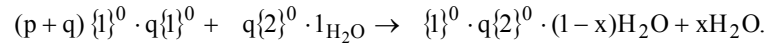


**III стадія** утворення пластівців:



де  $\{2\}^0$  – умовне позначення КФС.

**IV стадія** – осадження



Таблиця 2

#### Показники процесу відновлення

№ п/п	C <sub>зал.</sub> CH <sub>2</sub> O, x · 10 <sup>-2</sup> , кг/м <sup>3</sup>	C <sub>поч.</sub> Cr <sup>+6</sup> , x · 10 <sup>-2</sup> , кг/м <sup>3</sup>	C <sub>зал.</sub> CH <sub>2</sub> O/ C <sub>теор.</sub> CH <sub>2</sub> O	рН відновлення	T, К	τ відновлення, с	C <sub>кін.</sub> Cr (VI), x · 10 <sup>-2</sup> , кг/м <sup>3</sup>	α, %
1	6,48	5,00	3:1	1	298	3600	0,012	99,76
2	4,05	5,00	1,8:1	1	298	3600	0,070	98,60
3	10,40	5,00	9:1	1	298	3600	0,005	99,90
4	10,34	5,00	4,8:1	1	298	3600	0,011	99,78
5	24,40	5,00	11,3:1	1	298	3600	0,005	99,90

Встановлено, що спільне осадження КФС і гідроксиду хрому (III) відбувається при температурі 298 К, кислотності середовища рН = 8 і часі осадження 5400 с. Ступінь витягнення Cr (III) – 99,0 %. Обчислена константа швидкості реакції за цих умов дорівнює  $7,54 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , коефіцієнт кореляції 0,986. Одержані експериментальні дані показано в табл. 3.

Таблиця 3

#### Дані процесу очистки стічних вод від тривалентного хрому

№ п/п	C <sub>поч.</sub> Cr <sup>3+</sup> , x · 10 <sup>-2</sup> , кг/м <sup>3</sup>	Кількість утвореного КФС (сухого) x · 10 <sup>-2</sup> , кг	рН	Час осадження, с	T, К	C <sub>поч.</sub> Cr <sup>3+</sup> / C <sub>КФС</sub>	C <sub>кін.</sub> Cr <sup>3+</sup> , x · 10 <sup>-2</sup> , кг/м <sup>3</sup>	Кількість витягнутого іонного Cr <sup>3+</sup> x · 10 <sup>-6</sup> , кг	Ступінь витягнення Cr <sup>3+</sup> , %
1	5,00	0,67409	8,0	5400	298	1:13	0,063	49,37	98,70
2	5,00	0,75912	8,0	5400	298	1:15	0,061	49,39	98,78
3	5,00	1,70910	8,0	5400	298	1:34	0,050	49,50	99,0
4	5,00	1,38000	8,0	5400	298	1:28	0,054	49,46	98,90
5	5,00	1,55610	8,0	5400	298	1:31	0,052	49,48	98,95

#### ВИСНОВКИ

Вивчено процес очистки хромвміщуючих стічних вод і водних розчинів відновленням Cr (VI) до Cr (III) в процесі утворення карбамідоформальдегідної смоли та її осадження з гідроксидом хрому (III). Визначено оптимальні параметри процесу, які забезпечують ступінь очистки Cr (VI) і Cr (III), відповідно 99,9 і 99,0 % мас.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

**Мельников Б. И.** Исследование процесса очистки сточных вод гальванического производства от хромсодержащих соединений / Б. И. Мельников, А. В. Карчевский, Ш. З. Гареев и др. / Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин. – Д., 2006. – С. 283-284.

**Выходцев С. И.** Усовершенствование процесса очистки хромсодержащей сточных вод с целью получения порошкообразного осадка, пригодного для использования в композиционных материалах / С. И. Выходцев, Б. И. Мельников / Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Обезвреживание и утилизация твердых отходов». – Пенза, 1991. – С. 105-106.

*Надійшла до редколегії 12.10.10*