

Г. А. Минлегулова, А. Б. Ярошевский, И. Г. Шайхиев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНОСТОКОВ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ключевые слова: гальваносток, ион Cr(VI), восстановление, очистка, стоки нефтехимических производств, оптимальные условия.

Исследован процесс восстановления  $Cr^{6+}$  различными реагентами с последующим осаждением при добавлении щелочных стоков нефтехимических производств. Показано, что наиболее эффективным восстановителем является тиосульфат натрия, а щелочные стоки могут заменить традиционно применяемую известь.

Key words: electroplatings wastes, Cr(VI) ion, reduction, waste water treatment, petrochemical waste waters, optimal conditions.

The process of  $Cr^{6+}$  ion reduction by various reagents with the subsequent sedimentation with addition of alkaline wastes of petrochemical manufactures is investigated. It is shown that the most effective reducer is sodium thiosulfate. Alkaline wastes can replace traditionally applied calcium hydrate.

### Введение

Как известно, наиболее распространенным способом очистки гальваносток от ионов  $Cr^{6+}$  является двухстадийный процесс, заключающийся в восстановлении их на первом этапе до ионов  $Cr^{3+}$  с последующим осаждением известью в виде гидроксидов [1].

В настоящей работе рассматривались обе стадии процесса: для первой подбирались оптимальный восстановитель, а для второй исследовалась возможность замены гидроксида кальция щелочными стоками нефтехимических производств. Подобный выбор был обусловлен предположением, что физико-химические особенности этих стоков, помимо их щелочного характера, позволят повысить эффективность процесса очистки [2,3].

### Обсуждение результатов

В качестве объекта исследований использовался модельный хромсодержащий сток, показатели которого приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели модельного хромсодержащего стока

Показатель	Размерность	Значение
pH	-	2,24
Концентрация ионов $Cr^{6+}$	мг/л	500
Светопропускание (Т)	%	85
Оптическая плотность (D)	-	0,07
Цвет	-	Светло-оранжевый

В настоящей работе на первой стадии в качестве восстановителей исследовались тиосульфаты, пиросульфиты и бисульфиты натрия и калия, а для подщелачивания на второй стадии изучалась возможность использования щелочных сточных вод трех различных нефтехимических производств, показатели которых приведены в таблице 2.

На 1 л приготовленного модельного раствора с содержанием ионов хрома(VI) 500 мг/л добавлялось

по 2 грамма восстановителя, в качестве которого использовались тиосульфат натрия ( $Na_2S_2O_3$ ), пиросульфит натрия ( $Na_2S_2O_5$ ) или гидросульфит натрия ( $NaHSO_3$ ). Учитывая тот факт, что наиболее полное восстановление ионов  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  идет в сильноокислой среде, в модельный раствор приливалась 96%-ная  $H_2SO_4$  с доведением pH среды до значения  $\approx 2,0$ .

Таблица 2 - Физико-химические показатели щелочных сточных вод ОАО «Казаньоргсинтез» (ЩСВОС), ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ЩСВСК), ОАО «Нижнекамскнефтехим» (ЩСВНХ)

Показатель	Наименования щелочных сточных вод		
	ЩСВОС	ЩСВСК	ЩСВНХ
pH	12,4	12,51	11,95
ХПК, мг $O_2$ /л	7720	16050	7883
Сульфиды, мг/л	2537	2669	2890
Сульфаты, мг/л	2479	3022	2686,6
Хлориды, мг/л	920	35848	1106
Светопропускание (Т), %	26,0	6,0	72,0
Оптическая плотность (D)	0,58	1,3	0,14
Цвет	Серо-зеленый	Темно-бурый	Желтый

При добавлении щелочного стока наблюдалось мгновенное образование осадка зеленого цвета, обусловленного образованием  $Cr(OH)_3$ , масса которого вначале увеличивалась (рис. 1), а затем несколько снижалась. Изменение показателей фильтратов после удаления осадка отражены на рисунках 1-5.

На кривых приведены зависимости массы выпавших осадков при добавлении щелочных стоков производства этилена ОАО «Казанский завод органического синтеза». Зависимости, полученные при добавлении щелочных стоков ОАО «Казанский завод СК» и ОАО «Нижнекамскнефтехим», имели аналогичный характер и в связи с этим в настоящей статье не приводятся.

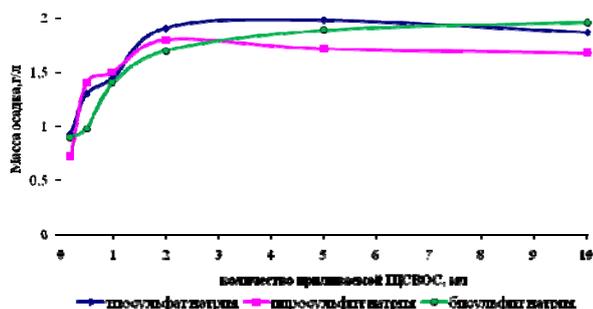
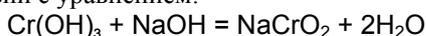


Рис. 1 - Зависимости массы выпавшего осадка от количества приливаемой щелочной сточной воды (ЩСВ) и используемого восстановителя

Наличие экстремума на кривых можно объяснить тем, что гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами и растворяется в избытке щелочи с образованием водорастворимых хромитов в соответствии с уравнением:



Для осаждения  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  оптимальная величина pH водной среды составляет 8,5 - 9,0. Для достижения значений pH в указанном интервале (рис. 2) к хромовому стоку (ХСС), обработанному тиосульфатом, пиросульфитом или гидросульфитом натрия, приливался щелочной сток в соотношении 10:5, 10:2 и 10:5 соответственно. При максимальном соотношении ХСС:ЩСВ = 1:1, независимо от вида используемого восстановителя, значение pH всех трех растворов составляет 11-12. Следует отметить, что высушенные осадки имели однородный зеленый цвет, присущий гидроксиду хрома. Это обстоятельство позволяет, в принципе, предполагать возможность рекуперации дорогостоящего реагента.

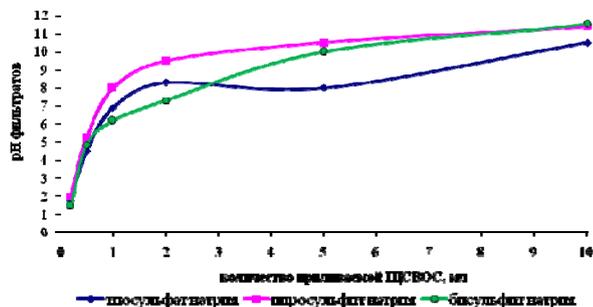


Рис. 2 - Зависимости изменения pH фильтратов от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Как видно из кривых, приведенных на рисунке 2, наибольшее значение pH достигается в случае использования пиросульфита натрия, наименьшее - при малых дозировках гидросульфита натрия, а при дозировках более 4 мл на 100 мл модельного стока - тиосульфата натрия.

Из приведенных графических зависимостей следует, что при использовании тиосульфата натрия в качестве восстановителя образуется максимальное количество осадка, а наименьшее значение получается в экспериментах с пиросульфитом натрия (рис. 1).

На рисунке 3 видно, что светопропускание смесевых стоков увеличивается до момента, пока pH

среды не достигнет оптимального значения, при котором происходит максимальное выпадение осадка в виде гидроксида хрома. После того, как масса выпавшего осадка начинает уменьшаться, значение светопропускания также уменьшается, ввиду того, что происходит, как отмечалось ранее, образование растворимых хромитов, которые и снижают этот показатель.

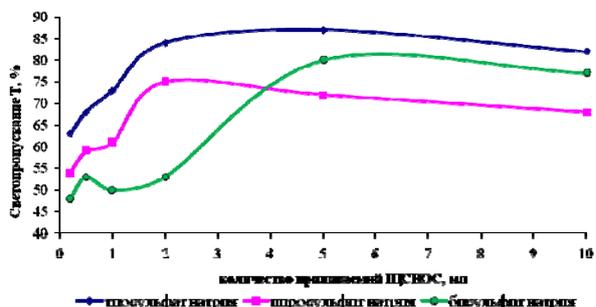


Рис. 3 - Светопропускание фильтратов в зависимости от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

В ходе опытов было установлено, что фактическая масса осадков превышает ее количество, вычисленное исходя из стехиометрии. Так, например, при экспериментах со стоками ОАО «Казанский завод органического синтеза» масса осадка достигала 2 г/л, что можно объяснить, исходя из литературных данных, коагуляционными свойствами образующегося гидроксида хрома, агломерирующего и увлекающего за собой другие соединения, присутствующие в растворе.

Из графиков, приведенных на рис. 4 очевидно, что с увеличением приливаемого объема ЩСВ значения ХПК планомерно повышаются, что объясняется высоким содержанием органической составляющей в щелочных стоках как ОАО «Казанский завод органического синтеза», так и других заводов.

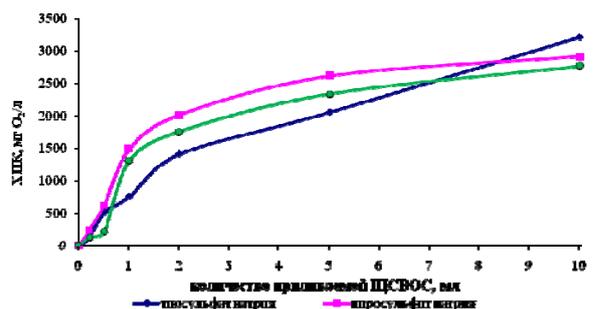


Рис. 4 - Кривые изменения значений ХПК от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

Анализируя полученные кривые на рис. 5, можно сделать вывод, что количество ионов хрома(III) уменьшается при увеличении количества вводимых щелочных стоков. Наибольшее значение искомого параметра в случае добавления 5 мл ЩСВ к 100 мл модельного ХСС наблюдалось в тех экспериментах, где в качестве восстановителя использовались пиросульфит натрия и гидросульфит натрия.

Увеличение количества вводимой ЩСВ приводит к уменьшению остаточного содержания  $\text{Cr}^{3+}$ .

Необходимо отметить, что остаточное содержание хрома в фильтрате, учитывая его высокую начальную концентрацию, не позволяет достичь значений, требуемых для сброса сточных вод на биологические очистные сооружения (0,5 мг/л по  $\text{Cr}^{3+}$  и отсутствие - по  $\text{Cr}^{6+}$ ).

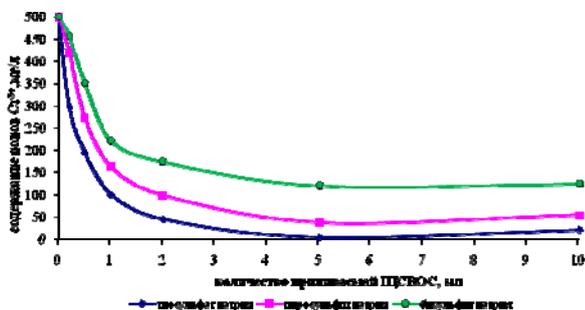


Рис. 5 - Зависимости остаточной концентрации ионов хрома(III) от количества приливаемой ЩСВ и используемого восстановителя

### Выводы

Определено, что при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия остаточное содержание ионов хрома снижается до 4 мг/л, использование гидросульфита натрия позволяет снизить остаточное содержание хрома только до 120 мг/л.

Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о большей эффективности тиосульфата натрия и, соответственно, целесообразности его использования в качестве реагента-восстановителя. Данные, приведенные на рисунках показывают, что оптимальным является соотношение ХСС:ЩСВ = 10:5, при котором достигается наименьшая остаточная концентрация хрома в растворе, при этом лучшие показатели достигаются при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия.

Таким образом, по результатам работы можно заключить, что, во-первых, наиболее эффективным восстановителем является тиосульфат натрия и, во-вторых, щелочные стоки органических производств могут заменить традиционно применяемую известь в процессах очистки хромсодержащих стоков.

### Литература

1. Г.А. Минлигулова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 166-171 (2011).
2. Г.А. Минлигулова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 41-45 (2011).
3. Ю.П. Перельгин, О.Е. Безбородова, О.В. Зорькина, *Гальванотехника и обработка поверхности*, 12, 4, 42-45 (2004).

© Г. А. Минлигулова - канд. техн. наук, начальник бюро охраны окружающей среды департамента промышленной безопасности и экологии ОАО «КАМАЗ»; А. Б. Ярошевский – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, asark@mail.ru; И. Г. Шайхиев - д-р техн. наук, зав. каф. инженерной экологии КНИТУ.