

Введение Как известно, наиболее распространенным способом очистки гальваностокоток 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 гидроокиси 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	Значение
Размерность	Значение pH - 2,24
Концентрация ионов Cr^{6+}	мг/л 500
Светопропускание (T)	% 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), пиросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 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

Показатель	ЩСВОС	ЩСВСК	ЩСВНХ
ОАО «Казаньоргсинтез»			
ОАО «Казанский завод синтетического каучука»			
ОАО «Нижнекамскнефтехим»			
ЩСВОС	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 (T), %	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 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 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: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 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 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 Cr^{3+} и отсутствие - по 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 $\text{ХСС}:\text{ЩСВ} = 10:5$, 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 хромосодержащих стоков.