

Гальванические сточные воды образуются во многих отраслях промышленности и представляют собой одну из главных экологических проблем. В настоящее время ведется интенсивная деятельность по разработке дешевых и эффективных способов удаления ионов тяжелых металлов из водных сред. Ряд методов отличается высокой ресурсоемкостью и, соответственно, стоимостью очистки. Выходом из создавшегося положения может быть использование в качестве реагентов для очистки сточных вод вторичных ресурсов, образующихся на предприятиях аграрного комплекса и промышленных предприятиях и имеющих низкую себестоимость при высокой эффективности применения [1- 5]. В данной работе исследовалось восстановление шестивалентного хрома с помощью традиционных и альтернативных реагентов. Восстановление ионов хрома является важным этапом очистки гальванических сточных вод. Предметом исследования являлся модельный сток с концентрацией ионов хрома (VI) 600 мг/дм³. При проведении экспериментов использовались традиционные и альтернативные реагенты: тиосульфат натрия, сульфат железа, сульфит натрия, железная стружка, опилки деревьев лиственных и хвойных пород. В результате проведения эксперимента с использованием каждого приведенного реагента полученные стоки анализировались на содержание ионов хрома (III), ионов хрома (VI). Восстановление Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с помощью различных реагентов протекает по следующим реакциям: - с тиосульфатом натрия: $H_2Cr_2O_7 + 2Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$, - с сульфатом железа (II): $H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$, - с сульфитом натрия: $H_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$, - с железной стружкой: $H_2Cr_2O_7 + 2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$, Результаты, полученные экспериментальным способом и математическая модель, аппроксимирующая процесс изменения концентрации ионов хрома (III) и хрома (VI) в процессе восстановления, приведены на рисунках 1-3 и таблицах 1-3.

Рис. 1 - Восстановление Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с использованием тиосульфата натрия
Рис. 2 - Восстановление Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с использованием сульфата железа (II)
Рис. 3 - Восстановление Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с использованием сульфита натрия

Таблица 1 - Показатели сточной воды в результате проведения реакции восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с использованием железной стружки

Объем сточной воды, V _{св} , мл	m(Fe), мг	Снач (Cr+6), мг/ дм ³	Скон (Cr+6), мг/ дм ³	α, %
250	730	600	23,21	576,79
500	1460	600	96,3	250
750	2190	600	1230	600
1000	2920	600	16,94	583,06
1250	3650	600	97,1	250
1500	4380	600	1730	600
1750	5110	600	7,36	592,36
2000	5840	600	98,7	250
2250	6570	600	0	600
2500	7300	600	100	250
2750	8030	600	250	3500
3000	8760	600	0	600
3250	9490	600	100	250

Таблица 2 - Показатели сточной воды в результате проведения реакции восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ осиновыми опилками

Объем сточной воды, V _{св} , мл	m(осинов опилки), мг	Снач (Cr+6), мг/ дм ³	Скон (Cr+6), мг/ дм ³	α, %
250	30500	600	189,54	68,41
500	61000	600	170,40	71,60
750	91500	600	32340	600
1000	122000	600	149,22	75,13
1250	152500	600	37000	600
1500	183000	600	148,7	75,2

Таким образом, оптимальное количество тиосульфата натрия, необходимого для полного восстановления кислых стоков,

составляет 2,34 г на 250 см³ кислого гальванического стока; сульфата железа - 13500 мг; сульфита натрия - 0,65 г; железной стружки - 1,73 г; оптимальное количество опилок, необходимое для очистки кислых стоков от ионов шестивалентного хрома, составляет 32,34 г осиновых опилок или 35,42 г опилок хвойных деревьев, при этом максимальная эффективность очистки достигает 75,21 % и 83,35 % соответственно. Таблица 3 - Показатели сточной воды в результате проведения реакции восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ опилками хвойных деревьев

Объем сточной воды, V _{св} , мл	m (опилки хвойных дер), мг	Снач (Cr+6), мг/ дм ³	Скон (Cr+6), мг/ дм ³	α, %
250	25000	600	118,5	80,25
250	30000	600	110,4	81,60
250	35420	600	100,08	83,32
250	40000	600	99,99	83,35
250	45000	600	99,99	83,35

Оптимальная дозировка реагентов, необходимые для полного восстановления шестивалентного хрома, приведены в таблице 4. Таблица 4 - Дозировка реагентов, необходимых для восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ в модельном стоке объемом 250 см³

Наименование реагента	Оптимальная масса, мг	Степень восстановления, %
Тиосульфат натрия	2340	100
Сульфат железа	13500	100
Сульфит натрия	650	100
Железная стружка	1730	98
Осиновые опилки	32340	75
Опилки хвойных деревьев	35420	83

Как видно из таблицы 4, наиболее эффективным восстановителем при минимальном количестве реагента является сульфит натрия. Наименее эффективными являются железная стружка, осиновые опилки и опилки хвойных деревьев со степенью очистки от ионов шестивалентного хрома 98%, 75 % и 83 % соответственно. Несмотря на вышесказанное, применение этих реагентов альтернативно, поскольку они являются отходами производства. Далее исследовался процесс восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ с использованием оптимального количества альтернативного реагента с доведением до 100% эффективности с помощью традиционных восстановителей. В качестве альтернативного реагента использовалась железная стружка. Результат проведения эксперимента представлен на рисунке 4, из которого видно, что концентрация шестивалентного хрома уменьшается с увеличением дозировки традиционных реагентов. Оптимальная дозировка тиосульфата натрия, сульфита натрия при котором достигается максимальная эффективность очистки, равна 0,12 г/дм³. Дальнейшее увеличение дозировки реагентов не целесообразно, т.к. при дозировке 0,12 г/дм³ шестивалентный хром удаляется полностью. Оптимальная масса сульфата железа, при котором достигается максимальная эффективность очистки, равна 0,8 г/л. Рис. 4 - Восстановление хрома (VI) с помощью железной стружки в смеси с традиционными реагентами

При изучении различных физических явлений и проведении технологических экспериментов часто наблюдается функциональная зависимость между величинами, описывающими количественную сторону данного явления или эксперимента. Чтобы показать эту зависимость, иногда приходится проводить огромное количество экспериментов. Для этого требуется достаточно много времени и большое количество

реагентов. В связи с вышеизложенным, в данной работе для математической обработки результатов экспериментальных исследований, следуя работе [6, 7], использовался интерполяционный метод [8]. Модель, описывающая изменение содержания ионов хрома (VI) и хрома (III), в зависимости от дозировки тиосульфата натрия, соответственно, записывается в виде: $C(x)=0,003x^4 - 0,326x^3 + 4,844x^2 - 28,27x + 600$ (1) $C(x) = -0,035x^4 + 1,754x^3 - 7,343x^2 - 5,973x$ (2) Модель, описывающая изменение содержания ионов хрома (VI) и хрома (III), в зависимости от дозировки сульфата железа, соответственно, записывается в виде: $C(x)=0,3x^4-3,041x^3+23,68x^2-25x+600$ (3) $C(x)= 0,201x^4 - 3,332x^3 + 24 - 23,42x$ (4) Модель, описывающая изменение содержания ионов хрома (VI) и хрома (III), в зависимости от дозировки сульфита натрия, соответственно, записывается в виде: $C(x)=0,001x^4 - 0,111x^3 + 0,421x^2 - 0,299x + 600$ (5) $C(x) = 0,005x^4 - 0,123x^3 + 0,728x^2 - 0,398x$ (6) В данной работе исследована возможность использования традиционных и альтернативных реагентов для восстановления ионов хрома (VI). Показано, что совместное использование традиционных и альтернативных реагентов является наиболее доступным, дешевым и достаточно эффективным методом. Построена математическая модель процесса восстановления шестивалентного хрома. В частности, установлена функциональная зависимость, аппроксимирующая результаты экспериментальных исследований (величина достоверности аппроксимации равна 0,99).