

Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды и наиболее опасным источником загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений. Сточные воды гальванического производства наносят огромный экономический и экологический ущерб. Он связан с разрушением окружающей среды и здоровья человека. Соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему водоем – почва – растение – животный мир – человек. Особенно опасными являются растворимые соединения шестивалентного хрома, обладающие аллергическим, мутагенным, тератогенным и канцерогенным действиями. В промышленности применяются окись хрома Cr_2O_3 , хромовый ангидрид CrO_3 , бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хромсодержащие сточные воды составляют около 40% стоков гальванического производства. Источником поступления Cr (VI) служат промывные воды ванн хромирования, хроматирования, травления меди и латуни, анодирование алюминия. Высокотоксичные соединения шестивалентного хрома содержатся в промывных сточных водах и отработанных технологических растворах, образовавшихся в процессе хромирования, при химической обработке поверхностей стальных изделий (травление, пассивирование). Соединения хрома, влияя на состав и свойства природных вод, вызывают необратимые изменения в организмах растений и животных, а через них воздействуют на всю биосферу. Хром способен аккумулироваться в организме человека, он легко проникает в легкие и накапливается в них. Высшие оксиды хрома намного агрессивнее низших и оказывают более выраженное раздражающее действие на слизистую оболочку дыхательных путей и легочную ткань. В основе аллергических реакций и клинических проявлений токсического эффекта хрома лежит его способность к образованию комплексных соединений. Общетоксическое действие соединений хрома сказывается в поражении печени, почек, желудочно-кишечного тракта, сердечнососудистой системы. Независимо от пути введения соединений хрома в организм, в первую очередь поражаются почки. Все соединения хрома, попадая в организм человека, изменяют активность ферментов и угнетают тканевое дыхание. Аллергическое действие этих соединений проявляется приступами, сходными с бронхиальной астмой. Помимо токсического и аллергического действий ионы хрома обладают канцерогенным действием (способны вызвать злокачественные новообразования [1-2]). С увеличением валентности хрома его токсическое действие увеличивается. ($\text{Cr (VI)} > \text{Cr (III)} > \text{Cr (II)}$). Предельно допустимая концентрация (ПДК) шестивалентного хрома Cr (VI) в водоемах составляет 0,001 мг/л и относится к I категории опасных веществ – чрезвычайно опасных. ПДК в водных объектах, используемых для рыбохозяйственных целей =

0,02 мг/л. ПДК для питьевой воды = 0,05 мг/л (СанПин 2.1.4.1074 – 01 Москва 2002). В настоящее время существуют различные методы, способы и устройства для очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома, однако ни один из них нельзя считать универсальным. Наиболее предпочтительными являются такие методы, способы и устройства, которые при минимальных затратах и несложном технологическом процессе обеспечивают максимальную степень очистки. Широкое применение находит метод восстановления шестивалентного хрома в трехвалентную форму и осаждение трехвалентного хрома в виде гидроксида. Перевод (восстановление) Cr+6 до Cr+3 осуществляется с использованием реагентов – восстановителей на основе натриевых солей сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), биосульфит (NaHSO_3), гидросульфит (Na_2SO_5), сульфит железа (FeSO_4) и некоторые другие реагенты. Восстановление осуществляется в кислой среде, а для осаждения трехвалентного хрома Cr^{3+} в виде гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$ сточные воды подвергают нейтрализации с использованием реагентов – нейтрализаторов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH . Реакция образования гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ весьма «капризная» к состоянию кислотности раствора и при $\text{pH} \geq 12$ осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ полностью растворяется в избыточной щелочи. Анализ такой схемы очистки сточных вод от Cr+6 показывает, что подобный технологический процесс достаточно трудоемкий и требует значительного количества оборудования (бак для восстановления, бак для нейтрализации), что занимает производственные площади. Кроме того, необходим дополнительный технологический процесс отделения осадка $\text{Ca}(\text{OH})_3$ в специальных устройствах (центрифуги, флотаторы). После отделения осадка остается вопрос его утилизации. Патентные исследования позволили выявить другое направление очистки, при котором шестивалентный хром Cr (VI) удаляют из сточных вод методом адсорбции на специально синтезированном сорбенте. Один из способов очистки в этом направлении осуществляется в два этапа. На первом этапе производят синтез сорбента совместным осаждением гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в растворе гидроксида натрия и получают сорбент в виде осадка. После этого осадок промывают, высушивают, гранулируют. На втором этапе полученный сорбент используют для очистки сточных вод, пропуская воду через слой сорбента в адсорбционной колонне. Преимущества данной схемы в том, что из сточной воды извлекается непосредственно шестивалентный хром Cr (VI) и можно использовать сорбент в металлургии в виде легирующих добавок. Однако, у этого способа есть существенный недостаток в виде необходимости дополнительных технологических процессов (подготовка строго дозированных исходных компонентов, перемешивание, отделение осадка, отмывание, высушивание, гранулирование, большое количество аппаратов для реализации: баки, ванны, колонны, сушильные печи, грануляторы), что существенно увеличивает расход материалов и занимает значительные производственные

площади. Но сама идея синтезирования сорбента для удаления Cr (VI) является весьма заманчивой [3]. С целью опытного подтверждения и установления закономерностей при очистке сточных вод путем адсорбции сточных вод на сорбенте, получаемом непосредственно в очищаемой жидкости взаимодействием растворимой соли железа (III) и щелочного реагента (NaOH), проведены экспериментальные исследования. В качестве растворимой соли железа используется FeCl₃, а в качестве щелочного реагента используется NaOH. В работе были использованы реактивы: K₂CrO₄, FeCl₃·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, NaOH, Na₃C₆H₅O₇·5,5H₂O (цитрат) квалификации «ч.д.а.», уксусная кислота (фиксанал). Содержание Cr (VI) в очищенных растворах определяли по стандартной методике с дифенилкарбазидом по методу калибровочного графика. Основные результаты проведенных экспериментальных исследований представлены в табл 1. Графики зависимости остаточной концентрации хрома от количества реагента FeCl и NaOH представлены на рис. 1 и 2.

Экспериментальные значения получены путем осреднения по 5 опытам, интервал достоверности 95 %. Таким образом, установлено, что наилучшая степень очистки достигается при 41-47 мл FeCl и 17-23 мл NaOH. Таблица 1 - Зависимость остаточной концентрации хрома в очищенной воде № CCr(VI) в исходной воде, мг/л

Количество FeCl ₃ , мл	Количество NaOH, мл	CCr(VI) в очищенной воде, мг/л
1	50	45
2	50	45
3	50	45
4	50	45
5	50	60
6	50	50
7	50	45
8	50	30
9	50	20
10	50	20
11	100	45
12	100	45
13	100	45
14	100	45
15	100	45
16	100	45
17	100	45
18	150	45
19	150	45
20	150	45
21	150	45
22	150	50
23	150	45
24	150	30
25	150	20
26	150	20
27	150	20
28	150	20
29	290	22
30	290	22
31	290	22
32	290	22
33	290	22
34	290	22
35	290	22
36	290	22
37	290	22
38	290	22
39	290	22
40	290	22
41	290	22
42	290	22
43	290	22
44	290	22
45	290	22
46	290	22
47	290	22
48	290	22
49	290	22
50	290	22

Рис. 1 - Зависимость остаточной концентрации хрома от количества NaOH Рис. 2 - Зависимость остаточной концентрации хрома от количества FeCl

Предложенный способ очистки сточных вод от ионов шестивалентного хрома позволяет получить высокую степень очистки, существенно упростить технологию очистки сточной воды и уменьшить количество необходимого оборудования. Проведенные исследования позволили разработать конкретные технические решения [4], [5], которые могут найти применение в промышленности.